

Festkörperchemische Untersuchungen an Kupfer-Pnicogen-Chalkogeniden

Ordnungsvarianten des Kupfers durch homologe Substitution in Strukturen vom aufgefüllten Fe_3C -Typ



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät
Chemie/Pharmazie der Universität Regensburg

vorgelegt von

Andreas Roduch
aus Aalen

Regensburg 2005

Promotionsgesuch eingereicht am 11. Februar 2005

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Arno Pfitzner

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 2005

| | | |
|--------------------|---------------------------|----------------|
| Prüfungsausschuss: | Prof. Dr. Georg Schmeer | (Vorsitz) |
| | Prof. Dr. Arno Pfitzner | (1. Gutachter) |
| | Prof. Dr. Nikolaus Korber | (2. Gutachter) |
| | Prof. Dr. Bernhard Dick | |

Für Sofia Theresa

Erhaben

„Die Folianten vergilben,
der Städte gelehrter
Glanz erbleicht, aber das
Buch der Natur erhält
jedes Jahr eine neue Auflage“

Hans Christian Andersen

Danksagung

Für die Aufgabenstellung, die Betreuung sowie stete Anleitung bin ich Prof. Dr. Pfitzner zu großem Dank verpflichtet.

Den Mitarbeitern am Lehrstuhl Pfitzner danke ich für die Hilfe und Unterstützung bei der Präparation und Messung von Proben: Frau Dr. Andratschke (Pulverdiffraktometrie), Frau Daniela Garcia (DSC/DTA), Frau Ulrike Schießl (REM/EDX), Frau Stempfhuber (EK-Messung), Franz Rau (Präparation), Florian Truksa (REM/ Präparation), Dr. Zabel (EK-Messungen).

Meinen Laborkollegen Dr. Weihrich (LDA-Rechnungen), Dr. Preitschaft und Stefan Seidlmayer danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima im Labor das viele fruchtbare, ernste und lustige Diskussionen ermöglicht hat. Dazu beigetragen haben auch Dr. Nilges, Frau Dr. Nilges, Dr. Kurowski, Dr. Hong, Thomas Bernert, Michael Bräu, Michael Leitl, Martha Jablonska sowie Frau Schneider. Für die TEM-Aufnahmen danke ich Prof. Dr. Mader und Dr. Assenmacher (Universität Bonn).

Viele schöne Stunden habe ich mit Dr. Jens Kürner, Dr. Dietmar Heigl und Wolfgang Bachleitner in Regensburg und Umgebung verbracht.

Für manch guten Ratschlag und Hilfestellung danke ich Dr. Thomas Jebens.

Meinen Eltern und Großeltern, die mich unterstützten und immer für mich da waren.

Sabine und Sofia danke ich für alles was sie für mich getan haben.

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Motivation..... | 8 |
| 2 | Experimentelle und theoretische Methoden | 10 |
| 2.1 | Präparation der Proben | 10 |
| 2.2 | Charakterisierung der Proben | 11 |
| 2.2.1 | Thermische Analyse | 11 |
| 2.2.2 | Rasterelektronenmikroskopie / EDX-Analyse | 12 |
| 2.2.3 | Röntgendiffraktometrie an Pulvern und Einkristallen | 13 |
| 2.2.4 | Datenauswertung bei der Einkristalldiffraktometrie | 15 |
| 2.2.5 | Symmetriebeziehungen zwischen Kristallstrukturen | 17 |
| 3 | Literaturübersicht | 21 |
| 3.1 | Das System Cu-As-Se | 21 |
| 3.2 | Das System Cu-Bi-S..... | 28 |
| 3.3 | Das System Cu-Sb-S | 34 |
| 3.4 | Das System Cu-Sb-Se | 45 |
| 3.5 | Das System Cu-As-S..... | 46 |
| 3.6 | Das System Cu-Bi-Se..... | 51 |
| 3.7 | Das System Cu-Bi-Te..... | 54 |
| 4 | Die Verbindung Cu_3AsSe_3 | 55 |
| 4.1 | Präparation | 55 |
| 4.2 | Pulverdiffraktometrie | 55 |
| 4.3 | Röntgenbeugungsexperimente an Cu_3AsSe_3 -Einkristallen und Daten-auswertung 57 | |
| 4.4 | Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Cu_3AsSe_3 | 61 |
| 4.5 | Strukturbeschreibung von Cu_3AsSe_3 | 62 |
| 4.6 | Bandstrukturechnungen an Cu_3AsSe_3 | 69 |
| 4.7 | Substitutionsexperimente an Cu_3AsSe_3 | 70 |
| 4.7.1 | Das pseudobinäre System Cu_3AsSe_3 - Cu_3SbSe_3 | 70 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.7.1.1 | Präparation | 70 |
| 4.7.1.2 | Ergebnisse aus Pulvermessungen..... | 71 |
| 4.7.1.3 | Die Struktur von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_3$ | 74 |
| 4.7.1.4 | Die Struktur von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ | 76 |
| 5 | Untersuchungen an Cu_3BiS_3..... | 82 |
| 5.1 | Präparation | 82 |
| 5.2 | Thermische Analyse..... | 82 |
| 5.3 | Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie | 83 |
| 5.4 | Temperaturabhängige Einkristallmessungen | 85 |
| 5.5 | Strukturbeschreibung der Tieftemperaturmodifikation von Cu_3BiS_3 | 87 |
| 5.6 | Das pseudobinäre System $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ | 91 |
| 5.6.1 | Präparation und Messung..... | 91 |
| 5.6.2 | Pulverdiffraktometrie | 91 |
| 5.6.3 | Thermische Analyse..... | 92 |
| 5.6.4 | Temperaturabhängige Einkristallmessungen an $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 93 |
| 5.6.5 | Röntgenbeugungsexperimente bei Raumtemperatur | 93 |
| 5.6.6 | Röntgenbeugungsexperimente bei höheren Temperaturen | 95 |
| 6 | Untersuchungen an Cu_3BiSe_3..... | 100 |
| 6.1 | Präparation | 100 |
| 6.2 | Thermische Analyse..... | 100 |
| 6.3 | Rasterelektronische Charakterisierung und Elementbestimmung..... | 100 |
| 6.4 | Pulverdiffraktometrie | 101 |
| 6.5 | Einkristalldiffraktometrie und Strukturlösungsversuche | 102 |
| 7 | Zusammenfassung..... | 104 |
| 8 | Literatur | 106 |
| 9 | Anhang..... | 116 |
| 9.1 | Verfeinerung von Cu_3AsSe_3 | 116 |
| 9.2 | Abstände und Winkel in Cu_3AsSe_3 | 120 |
| 9.3 | Differenzfourieranalyse von Cu_3AsSe_3 | 124 |
| 9.4 | Verfeinerung von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_3$ | 125 |
| 9.5 | Abstände und Winkel in $\text{Cu}_3\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_3$ | 130 |

| | | |
|------|---|-----|
| 9.6 | Differenzfourieranalyse von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_3$ | 136 |
| 9.7 | Verfeinerung von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ | 137 |
| 9.8 | Abstände und Winkel in $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ | 148 |
| 9.9 | Differenzfourieranalyse von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ | 150 |
| 9.10 | Verfeinerung von RT- Cu_3BiS_3 | 151 |
| 9.11 | Abstände und Winkel in RT- Cu_3BiS_3 | 155 |
| 9.12 | Differenzfourieranalyse von RT- Cu_3BiS_3 | 156 |
| 9.13 | Verfeinerung von TT- Cu_3BiS_3 | 157 |
| 9.14 | Abstände und Winkel in TT- Cu_3BiS_3 | 161 |
| 9.15 | Differenzfourieranalyse von TT- Cu_3BiS_3 | 164 |
| 9.16 | Verfeinerung von RT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 165 |
| 9.17 | Abstände und Winkel in RT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 169 |
| 9.18 | Differenzfourieranalyse von RT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 171 |
| 9.19 | Verfeinerung von HT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 172 |
| 9.20 | Abstände und Winkel von HT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 175 |
| 9.21 | Differenzfourieranalyse von HT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ | 178 |

1 Einleitung und Motivation

Der kristalline Zustand der Materie ist dem Menschen seit dem Altertum bekannt. So bezeichneten die antiken Griechen den Bergkristall als „krystallos“ = Eis, da dieser in ihrer Vorstellung aus gefrorenem Wasser bestand. Ihnen fiel auch schon die regelmäßige äußere Gestalt auf, die auf bestimmte Bauprinzipien zurückgeführt werden muss, wobei die Symmetrie ein entscheidendes Kriterium darstellt. Daraus entwickelten sich verschiedene Theorien über den Aufbau und Ordnung der Welt, wobei Demokrit mit dem Aufbau aus kleinsten Bauelementen, er bezeichnete sie als „Atome“, der heutigen Vorstellung den Grundstein legte.

Auch in den folgenden Jahrhunderten beschäftigten sich Naturforscher mit Kristallen: dem bekanntesten Regensburger Wissenschaftler, Johannes Kepler, war die hexagonale Gestalt von Schneeflocken aufgefallen und er veröffentlichte seine Gedanken 1611 in seiner Schrift „*strena seu de nive sexangula*“.

Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlen durch W. C. Röntgen in Würzburg und deren Anwendung auf Kristalle im Jahre 1912 durch von Laue und Knipping erlebte die moderne Strukturbestimmung von Kristallen einen enormen Aufschwung, da bis dahin chemische Strukturen durch Totalsynthesen und den Vergleich der Schmelzpunkte mit Naturstoffen bestimmt wurden. Das zunehmende Verständnis über den Aufbau von kristallinen Festkörpern, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie den daraus resultierenden Anwendungen verdankt ein ganzer Industriezweig, die Halbleiterbranche, ihre Existenz. Aber auch andere Wirtschaftszweige wurden von diesen Forschungsergebnissen maßgeblich beeinflusst: so besitzt ein modernes Automobil mehr Rechenkapazität als die frühen Personal Computer Anfang der Achtziger Jahre und tragbare Telefone wurden erst mit der Entwicklung von Halbleiterchips möglich. Die Entwicklung der Halbleiterindustrie zeigte schon sehr früh zwei Tendenzen: Miniaturisierung und Kostensenkung, was in dem Moore'schen Gesetz [Moore 1965] zum Ausdruck kommt, an dessen Grenzen die Fertigungstechnologie langsam stößt.

Heutzutage ist die Festkörperforschung ein interdisziplinäres Arbeitsgebiet in dem sich Chemie, Physik, Kristallographie, Gruppentheorie und Materialwissenschaften treffen. Neben der stark anwendungsorientierten Forschung stellt auch die Grundlagenforschung ein wichtiges Standbein für das Wissen dar: Laser, Quanten-Hall-Effekt, Giant-Magneto-Resistance, Spin-Tronic oder auch der Transistor, (Nobelpreis 1956 W.B. Shokley, J.

Bardeen, W. H. Brattian), waren zunächst akademische Entdeckungen oder Labor-kuriositäten.

Dem präparativen Chemiker stellt sich vor allem die Frage nach der zielgerichteten Synthese von Festkörpern mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Mittlerweile existieren Ansätze, die auf dem systematischen Absuchen der Energiehyperfläche beruhen, wobei mit dieser Methode auch metastabile Verbindungen erfasst werden können [Schön 2001, Jansen 2002]. Trotzdem ist die Festkörpersynthese auch heute noch eine hohe Kunst, noch mehr, wenn es um die Gewinnung von Kristallen zur Strukturbestimmung geht [Hulliger 1994]. Die nächsten Schritte sind die Strukturaufklärung, welche heutzutage bei Molekülverbindungen fast eine Routinemethode ist, die Interpretation der Kristallstruktur hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, die theoretische Behandlung der chemischen Bindungen zwischen den Atomen und weiterer Parameter. Durch die Entwicklung von immer präziseren Messgeräten und die Automatisierung der Messungen ist die Zahl gelöster Kristallstrukturen immens angestiegen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kupfer-Pnicogen-Chalkogenide des Typs Cu_3PnQ_3 mit $\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$ und $\text{Q} = \text{S, Se}$ lassen sich sehr schön mit Hilfe von gruppentheoretischen Methoden erfassen und einordnen. Trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeiten bestehen aber sehr große Unterschiede in ihrer Symmetrie, Stabilität, thermischem Verhalten und beim isomorphen Ersatz (Mischkristallreihen) auf den Plätzen der Chalkogen- bzw. Pnicogenatome. Ausgangspunkt waren die Untersuchungen der Systeme Cu_3AsS_3 - Cu_3SbS_3 / Cu_3AsSe_3 - Cu_3AsS_3 [Roduch 2001] und die Übertragung auf homologe Systeme.

2 Experimentelle und theoretische Methoden

2.1 Präparation der Proben

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden mit Hilfe von klassischen Festkörperreaktionen durch Einwaage der Elemente (Analysenwaage; Genauigkeit 0.1 mg) hergestellt. Alle Proben wurden aufgeschmolzen und auf Raumtemperatur abgeschreckt, im Achatmörser verrieben und getempert. Die jeweiligen exakten Reaktionstemperaturen und -zeiten sind bei den Verbindungen aufgeführt. Eine Übersicht über die Reinheit der verwendeten Elemente gibt Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien und deren Reinheit

| Substanz | Form | Hersteller | Reinheit (Herstellerangabe) |
|----------|-----------------|----------------|-----------------------------|
| Kupfer | shots, 4 – 6 mm | Alpha Aesar | 99,999 % |
| Arsen | lumps | Alpha Aesar | 99,999 % |
| Antimon | shots, 4 – 6 mm | Alpha Aesar | 99,999 % |
| Bismuth | shot/tear drops | Johnson Mathey | 99,999 % |
| Schwefel | pieces 7 mm | ChemPur | 99,999 % |
| Selen | shots | k. A. | 99,999 % |

Zur Reinigung von anhaftenden Kupferoxiden wurde das Kupfer im Ar/H_2 -Gasstrom bei 600 °C in einem Quarzrohr erwärmt, und anschließend in einer Glovebox unter Schutzgas (Argon) gelagert.

Arsen wurde in einer evakuierten Duranglasampulle (Länge 30 cm) durch Sublimation bei 300 °C von As_2O_3 befreit und ebenfalls unter Schutzgas (Glovebox) gelagert.

Die übrigen Edukte wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle Synthesen wurden in evakuierten Quarzglasampullen (Länge 3-5 cm, \varnothing 1 cm, Wandstärke 1 mm) ausgeführt. Zum Erwärmen dienten Röhrenöfen (Länge 50 cm, \varnothing 8 cm) mit NiCr/Ni Thermoelementen und programmierbaren Temperaturreglern der Firma EUROTherm. Zum Aufschmelzen und Tempern wurden die Proben mit Heizraten von 1 K/min aufgeheizt.

2.2 Charakterisierung der Proben

Alle Proben wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie, thermische Analyse, Rasterelektronenmikroskopie und EDX charakterisiert. Geeignete Einkristalle wurden zur Strukturbestimmung auf Einkristalldiffraktometern vermessen.

2.2.1 Thermische Analyse

Das thermische Verhalten der Proben wurde mit Hilfe von **Differential Scanning Calorimetry (DSC)** und **Differential Thermal Analysis (DTA)** untersucht. Beide Verfahren besitzen unterschiedliche Messprinzipien [West 1996].

Bei dem DSC-Verfahren wird die Probe, zusammen mit einer inerten Referenzsubstanz, in einem Ofen erwärmt. Die Referenzsubstanz darf innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches keine Phasenumwandlung besitzen. Sowohl die Probe als auch die Referenz werden durch einen Heizstrom auf der gleichen Temperatur gehalten. Erfolgt eine Phasenumwandlung in der Probe, wird der Wärmeinhalt dieser Umwandlung bestimmt. Aufgetragen wird die Wärme gegen die Temperatur. Die Methode ist sehr empfindlich, und kann neben der Röntgenpulverdiffraktometrie zusätzlich Aussagen über die Phasenreinheit der Probe machen.

Im Gegensatz dazu misst man bei der DTA die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, und trägt diese in Abhängigkeit von der Messtemperatur auf.

Für die Messungen standen eine Toledo DSC30 der Firma Mettler und eine SETARAM TG-DTA 92 16 zur Verfügung.

2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie / EDX-Analyse

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können in der Materialforschung vielfältige Probleme, wie Probengestalt oder Elementzusammensetzung bearbeitet

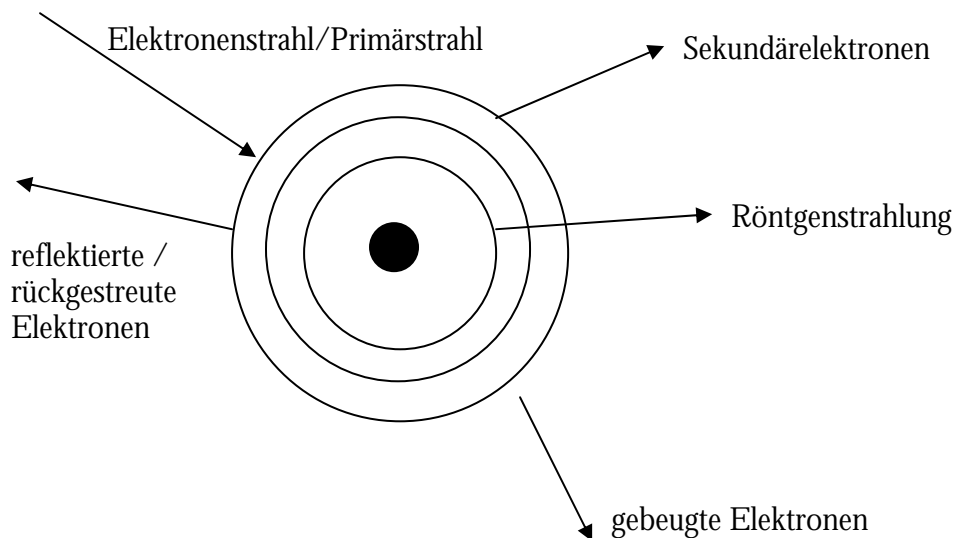


Abb. 2.1: Prozesse beim Elektronenbeschuss eines Atoms in der Elektronenhülle.

werden. Der Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops ist zum Aufsichtsmikroskop äquivalent, das sichtbare Licht wird durch energiereiche Elektronen ersetzt, wobei Magnetfelder zur Strahlfokussierung benutzt werden. Bei dem Beschuss der Probe mit Elektronen spielen sich vielfältige physikalische Prozesse ab: Elektronenbeugung, Entstehung von Röntgenstrahlung, Sekundärelektronen, Augerelektronen, rückgestreute Elektronen (engl. back-scattered electrons, BSE), die man zur weiteren Charakterisierung der Probe nutzen kann, siehe Abbildung 2.1. Der Primärstrahl wird über die Probe bewegt und die Intensität der entstehenden Sekundärelektronen wird gemessen. Man erhält also ein Bild der Sekundärelektronenausbeute dessen Kontrast die Topologie der Probenoberfläche wiedergibt.

Für die Elementzusammensetzung wird die „Energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX)“, also die Messung der Energie der beim Elektronenbeschuss der Probe entstehenden Röntgenstrahlung, herangezogen. Zuvor muss die Messapparatur mit einer Referenzsubstanz kalibriert werden.

Die Proben wurden mit einem Zeiss DSM 950 Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Detektor der Fa. Link vermessen, die Eichung erfolgte mittels eines polierten Kupferblocks.

2.2.3 Röntgendiffraktometrie an Pulvern und Einkristallen

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie wird ein Röntgenstrahl auf kristallines Material geschossen und der Winkel zum Primärstrahl sowie die Intensität des gebeugten Strahls gemessen. Aus der Auftragung der Intensität gegen den Beugungswinkel der Reflexe können kristallographische Größen wie die Gitterparameter einer kristallinen Verbindung bestimmt werden. Mit Hilfe der Rietveldmethode kann auch eine Strukturbestimmung vorgenommen werden.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein STOE STADI-P mit linearem, orts-empfindlichem Detektor und monochromatisierter (Ge-Monochromator) $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge 1.5406 \AA verwendet. Die Proben wurden mit Siliconfett auf Flachbetträgern befestigt und in Transmissions-Geometrie vermessen. Der Winkelbereich betrug $10 - 90^\circ 2\theta$, die Messzeit durchschnittlich 2,5 h.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung und Gitterkonstanten wurden die so erhaltenen Diffraktogramme mit dem Programmpaket WinXPow [STOE 2000] ausgewertet.

Zur Erfassung von Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen wurden die Proben in abgeschmolzene Glaskapillaren ($\varnothing 0,1 \text{ mm}$) gefüllt. Wegen der hohen Absorption, insbesondere bei bismuthaltigen Proben, wurden diese fein verrieben, und mit fein pulverisiertem Markröhrchenglas vermischt. Die Probe wurde mit einem Stickstoffstrom gekühlt oder erwärmt, als Kühleinheit diente ein OxfordCryosystem mit einer Temperaturgenauigkeit von 1 K.

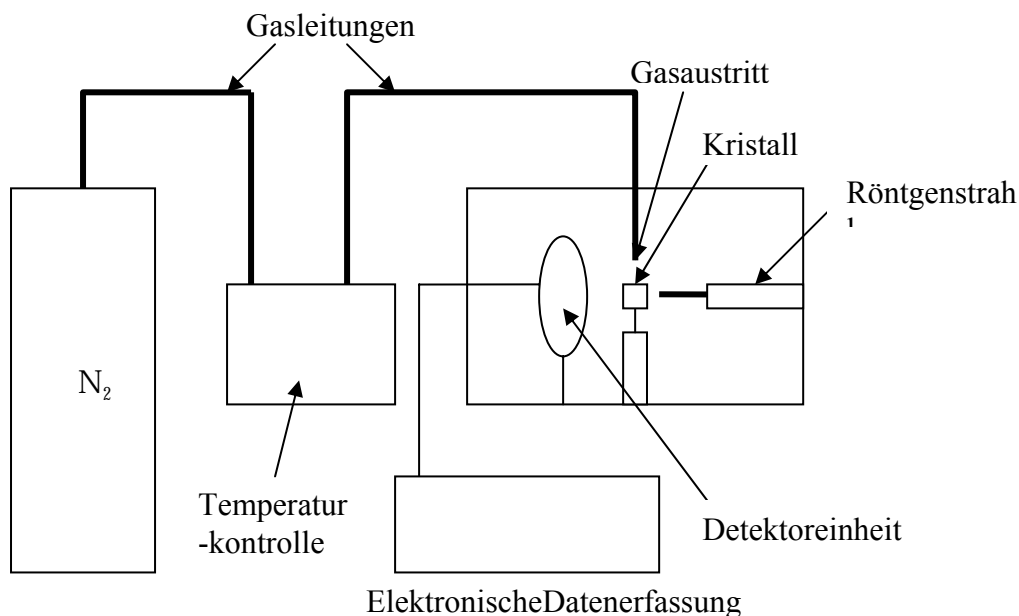


Abb. 2.2: Schematische Messanordnung zur Röntgendiffraktometrie von Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen.

Für die Messung von Einkristallen wurde dieselbe Messanordnung benutzt. Die Kristalle wurden mit Sekundenkleber auf Glasfäden befestigt und im Stickstoffstrom gekühlt oder erwärmt. Als Einkristalldiffraktometer diente ein IPDS I mit Imaging-plate Technik zur Detektierung der Röntgenreflexe. Als Strahlung diente monochromatisierte MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), die Daten wurden nach der Integration bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Die Beschreibung der Kristallform wurde mit dem Programm XShape [STOE 1996] mittels symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit der Gaußschen Integrationsmethode [Massal 1994] mit dem Programm X-Red [STOE 1997] oder mit der in dem Programmpaket JANA2000 [Petricek 2004] implementierten Absorptionskorrektur.

2.2.4 Datenauswertung bei der Einkristalldiffraktometrie

Das Beugungsbild eines kohärenten Röntgenstrahls kann als Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung ρ_{xyz} des Kristalls angesehen werden, mit

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{i 2\pi (hx + ky + lz)}$$

Damit ist es möglich, für jeden Punkt x, y, z in der Elementarzelle die Elektronendichte anzugeben. Bei der Beugung geht die Phasenbeziehung zwischen den einfallenden und gebeugten Röntgenwellen verloren, und die Lösung des so genannten Phasenproblems ist die zentrale Fragestellung in der Strukturaufklärung. Dazu bedient man sich zweier Strategien:

- a) direkte Methoden,
- b) Pattersonmethoden

die beide in Computerprogrammen wie z. B. SHELXS [Sheldrick 1997] oder SIR-97 [Giacovazzo 1997] implementiert sind. Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturformfaktors F_{hkl} :

$$I \sim |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N N_j * f_j * \exp(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}) * \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

mit N_j = Anzahl der Atome in der Elementarzelle, f_j = Atomformfaktor, B = temperaturabhängiger Faktor zur Beschreibung der thermischen Schwingung (hier isotrop, d.h. drei Raumrichtungen sind gleichberechtigt), θ = Beugungswinkel, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, (h, k, l) = Miller'sche Indizes der Netzebenen und (x, y, z) = fraktionale Atomkoordinaten.

Die Startwerte für x, y, z werden aus der Lösung des oben beschriebenen Phasenproblems erhalten, eine Beschreibung der thermischen Schwingung erfolgt über den Faktor B , der als $B = 8\pi U_{iso}^2$, mit dem isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} .

Für die weitergehende Beschreibung der thermischen Schwingung der Atome werden Tensoren verwendet, d. h. Größen die durch Länge und Richtung dreier senkrecht zueinander stehende Vektoren definiert sind. Dieser anisotrope Auslenkungsparameter besitzt die folgende Form:

$$\exp(-2\pi[U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*])$$

Die obige Beschreibung der thermischen Schwingung beruht auf einer harmonischen Näherung die zur Beschreibung vieler Strukturen ausreicht. Treten Effekte wie Fehl-ordnungen oder hohe Beweglichkeiten von Atomen auf, kann der Auslenkungsparameter mit Hilfe einer Reihenentwicklung erweitert werden. Eine Möglichkeit ist die Gram-Charlier-Reihenentwicklung [Kuks 1992]:

$$T_{GC} = T_{harm} [1 + \frac{(2\pi i)^3}{3!} C_{pqr} h_p h_q h_r + \frac{(2\pi i)^4}{4!} D_{pqrs} h_p h_q h_r h_s + \dots]$$

Bei C_{pqr} und D_{pqrs} handelt es sich um Quasimomente 3. Ordnung bzw. 4. Ordnung.

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion p.d.f (probability density function) gibt die räumliche und zeitliche gemittelte Wahrscheinlichkeit an, ein Atom j in einem Volumenelement um seine Gleichgewichtslage zu finden und besitzt folgende Form:

$$pdf = pdf_{harm} [1 + \frac{C_{pqr} H_{pqr}}{3!} + \frac{D_{pqrs} H_{pqrs}}{4!} + \dots]$$

Die Verwendung von nicht-harmonischen Auslenkungsparametern besitzt den Vorteil, dass sich die Zahl der zu verfeinernden Parameter nicht notwendigerweise erhöht und sich so ein besseres Reflex:Parameterverhältnis ergibt. Das Programpaket JANA2000 ermöglicht die Verwendung von anharmonischen Tensorelementen bis zur 6. Ordnung, und die Möglichkeit die Ergebnisse dieser Rechnungen (p.d.f.-plots) graphisch darzustellen [Petricek 2004].

Als Maßstab für die Zuverlässigkeit eines Modells dienen die Gütefaktoren R1 und wR2, die aus einem least-square-fit zwischen beobachteten und gemessenen Strukturfaktoren F_{obs} und F_{calc}, gewonnen werden. Sie geben die mittlere prozentuale Abweichung zwischen Modell und Messung an, und sind folgendermaßen definiert:

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \|F_{obs} - F_{calc}\|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|}, wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2)^2}}, GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{n - p}}$$

mit einem Gewichtungsfaktor w, der als $w = 1/(\sigma^2(F_o) + (I_{\text{f}} \cdot F_o)^2)$ definiert ist. Die Größe wR2 reagiert sehr empfindlich auf Fehler und ist ein sehr gutes Kriterium für die Zuverlässigkeit eines Modells. Ein weiteres Kriterium für die Anpassung ist der „Goodness of fit“-

Wert (Goof), bei dem die Differenz zwischen der Anzahl gemessener Reflexe n und Zahl der verfeinerten Parameter p mit eingeht. Bei „richtigen“ Strukturmodellen nimmt der Goof Werte um eins an.

Die Startwerte der Atomkoordinaten für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden mittels direkter Methoden gewonnen [Sheldrick 1997], für die Verfeinerung wurde das Programmpaket JANA2000 [Petricek 2004] verwendet. Zur graphischen Darstellung aller Strukturen dieser Arbeit diente das Programm DIAMOND [Brandenburg 2001].

2.2.5 Symmetriebeziehungen zwischen Kristallstrukturen

Im Gegensatz zu amorphen Feststoffen, wie z. B. Gläsern, ordnen sich in Kristallen Atome auf regelmäßige Weise an, und es kommt neben einer Nahordnung auch zu einer Fernordnung. Diese Anordnung folgt den Prinzipien der Symmetrie, die durch die Gruppentheorie beschrieben wird. Unter dem Begriff „Symmetrieprinzip“ hat Bärnighausen folgende empirischen Kenntnisse zusammengefasst und mit Hilfe der Gruppentheorie quantitativ erfasst

- „1. Die Atome ordnen sich in Kristallen nach der höchstmöglichen Symmetrie an.
2. Besonderheiten, wie die chemische Bindung zwischen Atomen bewirken eine Abweichung von der idealen Symmetrie.
3. Bei bestimmten Reaktionen in Festkörpern, bei denen niedersymmetrische Produkte entstehen, bleibt die höhere Symmetrie der Edukte latent erhalten [Bärnighausen 1980].“

Um die kristallchemische Verwandtschaft zwischen auf den ersten Blick unterschiedlichen Strukturen darstellen zu können, wurde von *Bärnighausen* [Bärnighausen 1980] ein System entwickelt, das auf den Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen der Strukturen beruht, welches mittlerweile zum Standard in der Festkörperchemie geworden ist [Müller1 2004]. Grundlage ist die Beschreibung der Symmetrie von Kristallstrukturen mit Hilfe der Gruppentheorie.

Eine mathematische Gruppe G besitzt die folgenden Eigenschaften:

- es existiert ein neutrales Element e^0 , so dass gilt:

$$a \circ e^0 = a$$

- zu jedem Element a existiert ein inverses Element a^{-1} , so dass gilt:

$$a \circ a^{-1} = e^0$$

- die Gruppe ist abgeschlossen, d. h. für jede Verknüpfung \circ mit den Elementen a, b, c gilt:

$$a \circ b = c \in G$$

- es gilt das Assoziativgesetz, d. h.

$$(a \circ b) \circ c = a \circ (b \circ c)$$

Gilt noch zusätzlich das Kommutativgesetz, dann nennt man die Gruppe eine Abelsche Gruppe.

So bilden die Symmetrioperationen wie Spiegelung, Drehung oder Inversion eines endlichen Objekts eine Gruppe, die sogenannte Punktgruppe.

In Kristallen ordnen sich Atome idealerweise in unendlicher Abfolge an. Dadurch erhalten die Symmetrioperationen translatorische Anteile, und es entstehen neue Symmetrieelemente wie Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen. Aus allen möglichen Kombinationen der Symmetrieelemente resultieren genau 230 Möglichkeiten, die so genannten Raumgruppen. Sie sind in Tabellenform ausführlich zusammengestellt [Hahn 1983]. Durch Wegnahme von Symmetrieelementen, d. h. Symmetrieabbau, gelangt man zu den Untergruppen einer Raumgruppe, die mittlerweile ebenfalls tabelliert zur Verfügung stehen [Müller1 2004, Müller2 2004]. Diese Reduktion wird durch Index und Art des Übergangs klassifiziert: der Index ist der Faktor um den sich die Anzahl der Symmetrieelemente reduziert, d. h. beim Index zwei fällt die Hälfte der Symmetrieelemente weg. Geschieht die Reduktion unter Erhalt des Translationsgitters spricht man von translationengleichen Übergängen. Sind die Kristallsysteme von Ober- und Untergruppe identisch, nennt man dies klassengleich. Ein Spezialfall des klassengleichen Übergangs ist der isomorphe Übergang, bei dem die Untergruppe zu demselben Raumgruppentyp gehört wie die Obergruppe. So besitzen die in dieser Arbeit vorgestellten Überstrukturen die Raumgruppe

$Pnma$, welche durch eine Verdreifachung der a-Achse aus der Grundstruktur entsteht, die ebenfalls die Raumgruppe $Pnma$ besitzt. Mit Hilfe der Gruppe-Untergruppe-Systematik können Verwandtschaften zwischen Strukturen, Phasenübergänge und kristallographische Phänomene (Verzwilligung, Pseudomeroeder) erkannt und behandelt werden [Müller2 2004].

Zur übersichtlichen und einheitlichen Darstellung werden so genannte Symmetriestammbäume verwendet [Bärnighausen 1980]. Dabei steht oben die Raumgruppe des Aristotyps, d. h. die höchstmögliche Symmetrie, die zur Beschreibung der Strukturen nötig ist. Durch Pfeile zu den Untergruppen des Aristotyps werden danach die Untergruppen aufgeführt, wobei an dem Pfeil die Art des Übergangs angegeben ist: t = translationengleich, k = klassengleich, i = isomorph. Die nachfolgende Zahl bezeichnet den Index. Abbildung 2.3 zeigt die Verwandtschaft von Zinkblende- und Diamantstruktur, die auf den ersten Blick augenscheinlich ist, aber mit Hilfe der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen quantitativ erfassbar wird.

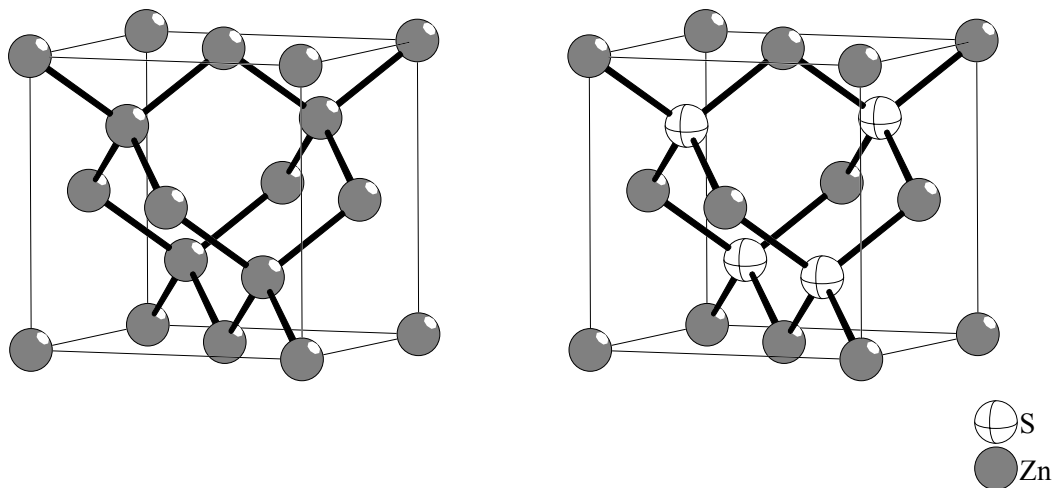


Abb. 2.3: Diamant (links) und Zinkblende (rechts).

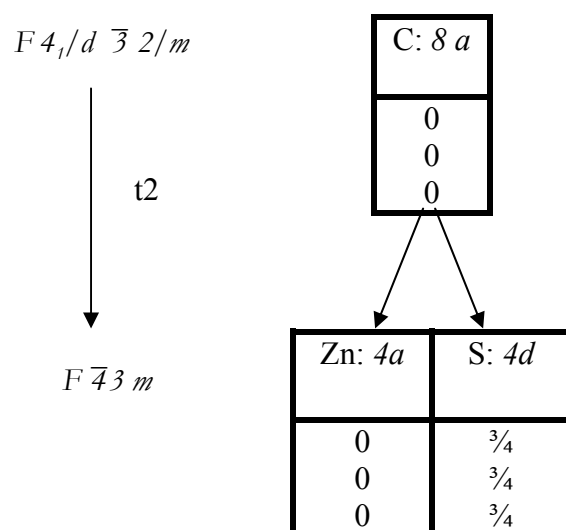


Abb. 2.4: Symmetriestammbaum für die Verwandtschaft von Diamant- und Sphaleritstruktur.

Im obigen Symmetriestammbaum (Abb. 2.4) sind die Verhältnisse für die Diamantstruktur und ZnS aufgezeigt. Links oben steht das vollständige Raumgruppensymbol für die Diamantstruktur, den Aristotyp, $F 4_1/d \bar{3} 2/m$, rechts oben die Koordinaten der Kohlenstoffatome mit der Punktlagensymmetrie $\bar{4}3m$. Der Pfeil gibt die Art, hier translationengleich, und den Index 2 an. Beim Übergang von $F 4_1/d \bar{3} 2/m$ nach $F \bar{4} 3 m$ spaltet die Punktlage $8a$ in die beiden Lagen $4a$ und $4d$ auf, welche von den Zink- und Schwefelatomen besetzt werden, wobei die Inversionszentren, die auf den Mitten der C-C-Bindungen liegen, verloren gehen.

Durch solche Darstellungen ist es möglich, Änderungen in den Atomkoordinaten bei einer Symmetriereduktion exakt zu verfolgen. Zusätzlich werden neben den Pfeilen Ursprungsverschiebungen und Zelltransformationen vermerkt. Die Ursprungsverschiebungen beziehen sich konventionsgemäß auf das Koordinatensystem der darüberstehenden Raumgruppe.

3 Literaturübersicht

In den folgenden Abschnitten sollen die bislang untersuchten ternären Systeme des Typs Cu-Pn-Q mit $\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$ und $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$, und deren Kristallstrukturen vorgestellt werden.

3.1 Das System Cu-As-Se

Im System Cu-As-Se sind bislang nur die pseudobinären Schnitte $\text{Cu}_2\text{Se-As}$ sowie $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ untersucht worden [Blachnik 1984, Khvorostenko 1974]. Auf dem Schnitt $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ liegen die ternären Verbindungen CuAsSe_2 und Cu_3AsSe_3 , während auf dem Schnitt $\text{Cu}_2\text{Se-As}$ keine ternäre Verbindung gefunden wurde.

Die beiden ternären Verbindungen CuAsSe und Cu_3AsSe_4 liegen nicht auf den von *Khvorostenko* und *Blachnik* untersuchten Schnitten. In der Abbildung 3.1 sind die bislang bekannten ternären Verbindungen des Systems übersichtlich in einem schematischen Phasendiagramm (unter der Vernachlässigung der Temperatur) eingezeichnet, die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen die temperaturabhängigen Phasenbeziehungen in den pseudobinären Schnitten $\text{Cu}_2\text{Se-As}$ [Khvorostenko 1974] und $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ [Blachnik 1984].

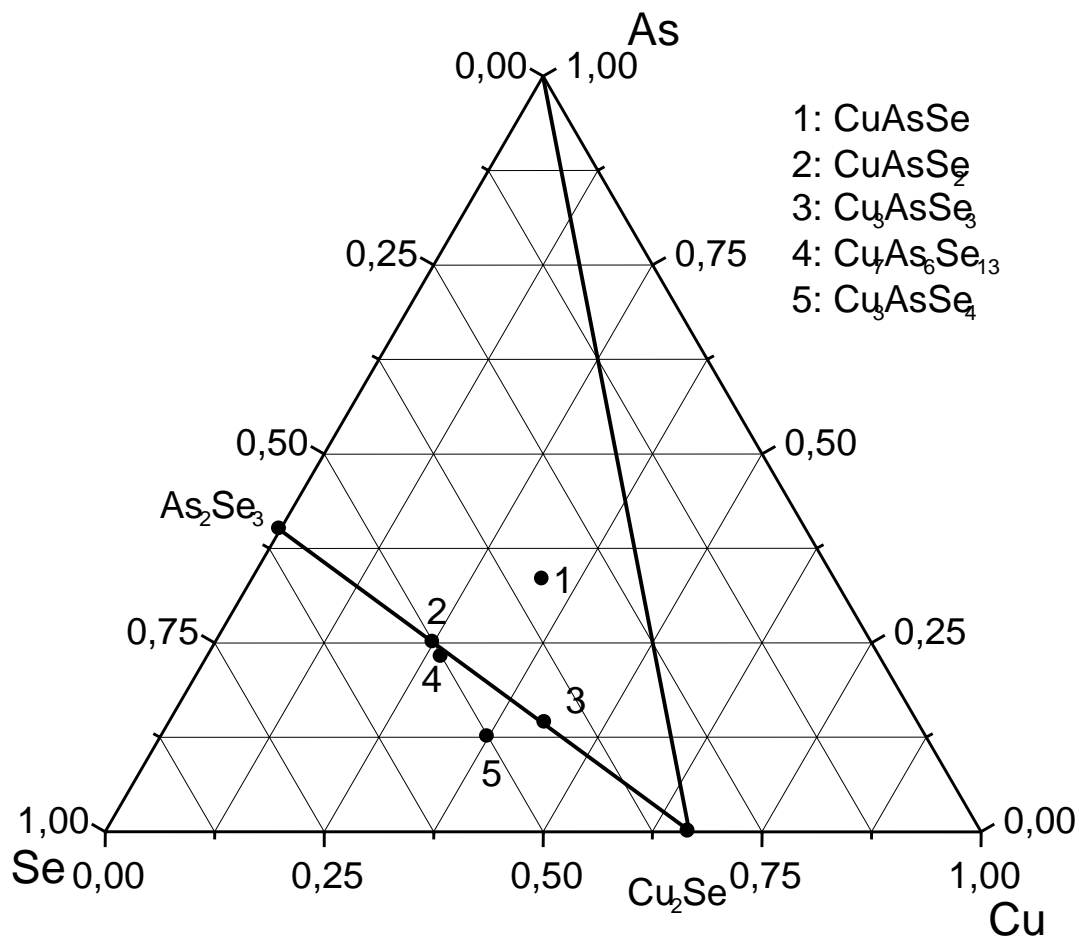


Abb. 3.1: Phasendiagramm des Systems Cu-As-Se mit den bislang bekannten ternären Verbindungen. Die beiden binären Schnitte Cu_2Se - As_2Se_3 und As - Cu_2Se sind eingezeichnet.

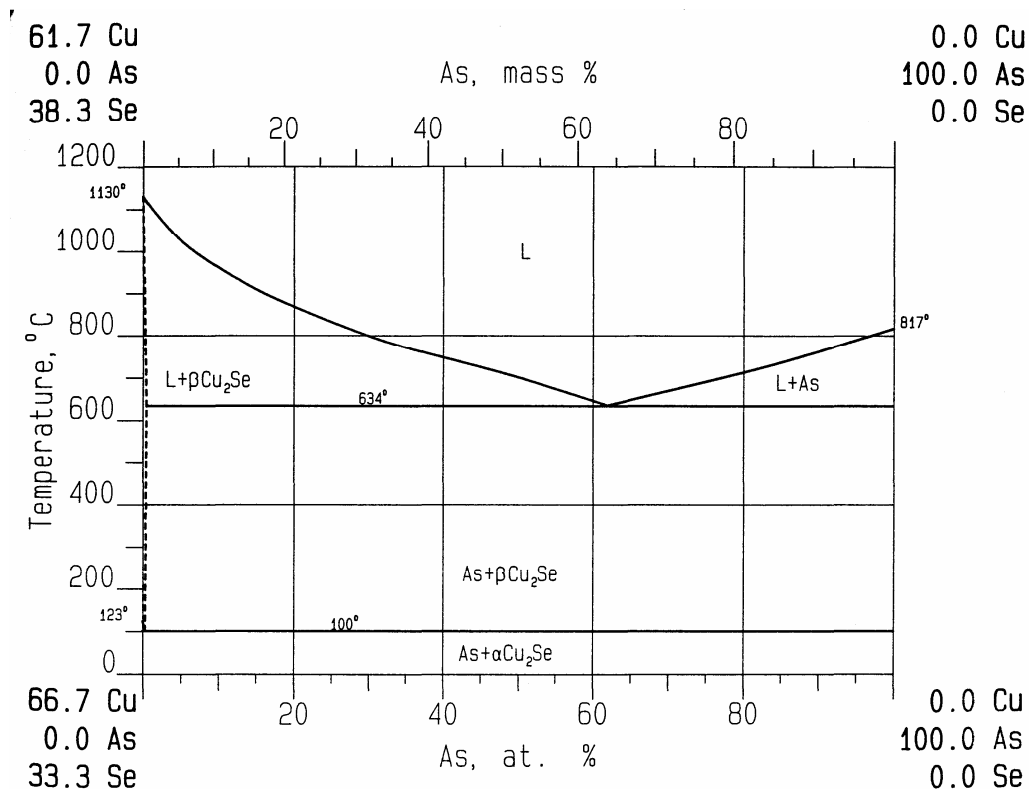


Abb. 3.2: Binärer Schnitt Cu_2Se -As [Khvorostenko 1974].

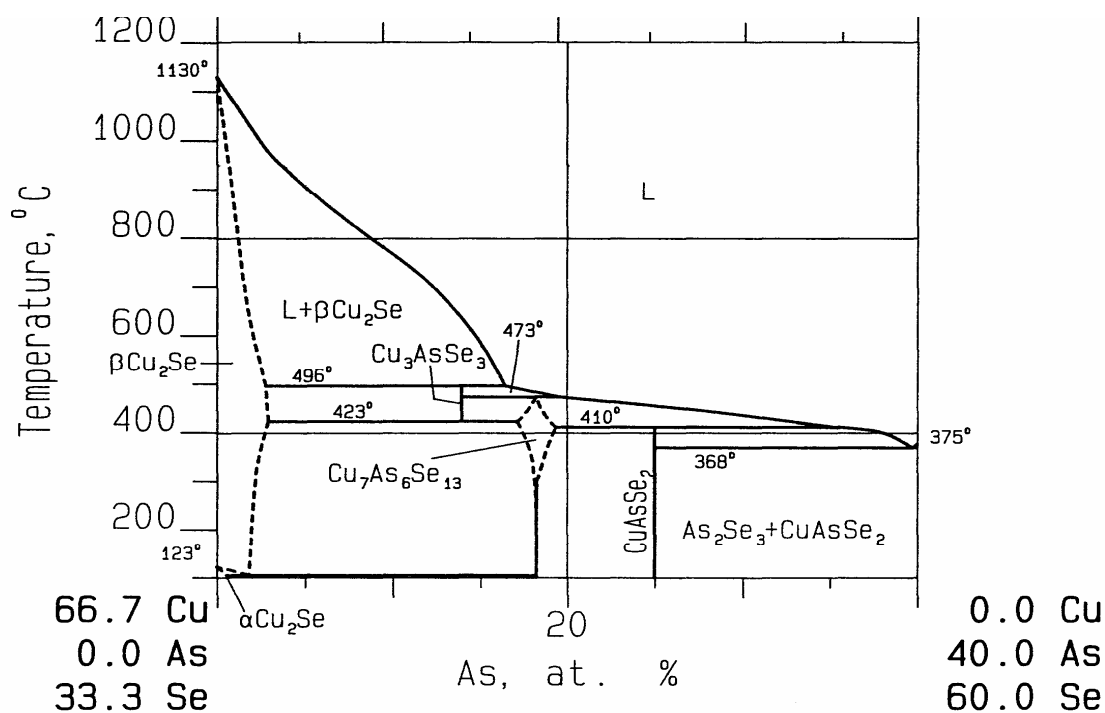


Abb. 3.3: Binärer Schnitt Cu_2Se - As_2Se_3 [Blachnik 1984].

Die Verbindung CuAsSe (vgl. Abb. 3.4) kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe $Pbcn$) mit $a = 11.75 \text{ \AA}$, $b = 6.79 \text{ \AA}$, $c = 19.21 \text{ \AA}$ [Whitfield 1981]. Die Struktur von CuAsSe besteht aus einer regelmäßigen Abfolge von hexagonal dichtester und kubisch dichtester Kugelpackung von Selenatomen, in Jagodinski Notation $hcchcc\dots$, entlang der c -Achse. Jedes Kupferatom ist von einem Arsenatom und drei Selenatomen umgeben, jedes Arsenatom von einem Kupfer sowie drei weiteren Arsenatomen so dass innerhalb der Struktur diskrete Stränge von Arsen entlang $[0\ 0\ 1]$ vorliegen, getrennt durch Ketten aus Selen-Kupfer-Selen. Der Abstand Arsen-Arsen beträgt $d(\text{As-A}) = 2.479\text{--}2.691 \text{ \AA}$, was vergleichbar mit dem grauen Arsen ist.

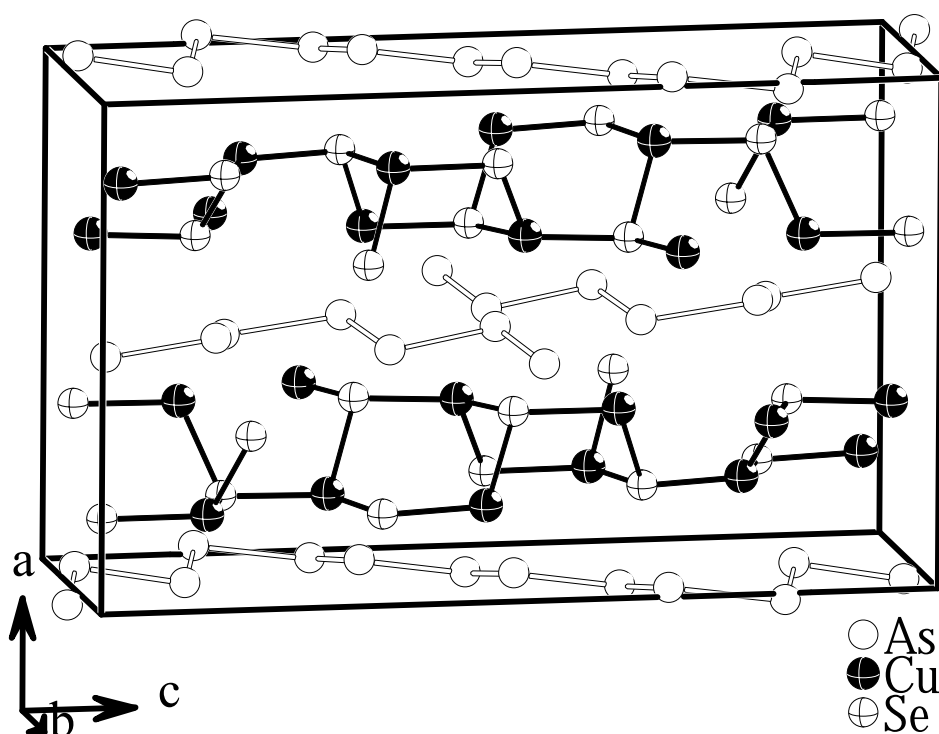


Abb. 3.4: Elementarzelle von CuAsSe [Whitfield 1981].

Der Abstand $d(\text{Cu-As})$ beträgt 2.346 \AA , und $d(\text{As-Se}) = 2.420 \text{ \AA}$, so dass man von kovalenten Bindungen mit ionischem Anteil zwischen den Kupfer-Selenschichten und den Arsenketten ausgehen kann. Laut Whitfield existieren für CuAsSe mehrere polytype Formen [Whitfield 1981], die durch unterschiedliche Präparationstechniken zugänglich sind und sich nur in der Stapelfolge unterscheiden [Kurz 1984]. Whitfield konnte durch homologe Substitution des Selens durch Schwefel bis zur Zusammensetzung $\text{CuAsSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ zeigen, dass die Struktur von CuAsSe erhalten bleibt, wobei allerdings auch wieder Stapelvarianten auftauchen [Whitfield 1984]. Schwefelreichere Proben sind isostrukturell zu CuAsS .

Die Verbindung CuAsSe_2 wurde erstmals von Wernick 1957 beschrieben [Wernick 1957]. *Imanov et al.* beschreiben zwei Modifikationen, eine kubische mit $a = 5.75 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 3.5) und eine hexagonal-rhomboedrische mit $a = 4.05$, $c = 19.72 \text{ \AA}$ [Imanov 1968], die sich beide von ZnS ableiten lassen. Für die Kupfer- und Arsenatome wird eine statistische Mischbesetzung angenommen. Nach Kurz können die unterschiedlichen Gitterparameter der Strukturen von CuAsSe_2 das Ergebnis von Expitaxieeffekten sein, da *Imanov et al.* die Proben durch Aufdampfen auf NaCl erhalten hat [Kurz 1984].

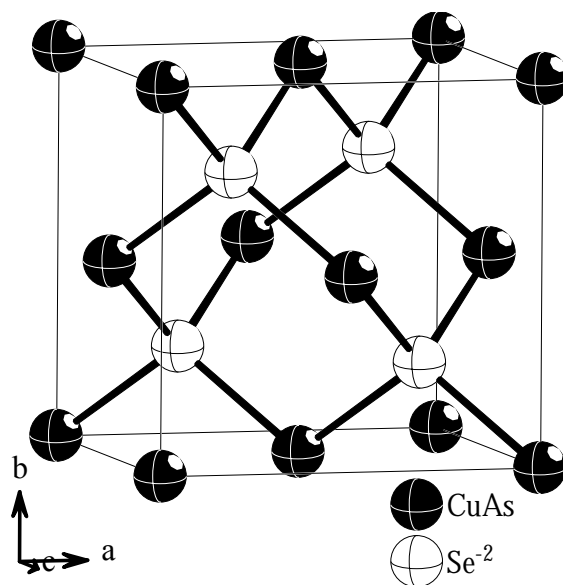


Abb. 3.5: Struktur von kubischem CuAsSe_2 [Imanov 1968]. Die Kupfer- und Arsenatome besetzen die gleichen Positionen.

Die von *Takeuchi* beschriebene Verbindung $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ [Takeuchi 1972] liegt mit ihrer Zusammensetzung sehr nahe bei CuAsSe_2 . Sie kristallisiert in rhomboedrischer Symmetrie (Raumgruppe $R\bar{3}$) mit den Gitterparametern $a = 8.71 \text{ \AA}$, $\alpha = 105^\circ 21'$ bzw. $a = 14.025 \text{ \AA}$ und $c = 9.61 \text{ \AA}$. Ihre Struktur kann als eine verzerrte dreizehnfache Überstruktur der Zinkblende mit Fehlstellen betrachtet werden, deren Atome in Bezug auf die Grundstruktur um etwa 0.2 \AA aus ihren idealen Positionen herausgerückt sind. In Abb. 3.6 ist die Elementarzelle von $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ dargestellt, die CuSe_4 - und AsSe_4 -Tetraeder sind entlang der c-Achse gestapelt. Aus Leitfähigkeitsmessungen geht hervor, dass die Verbindung halbleitend ist.

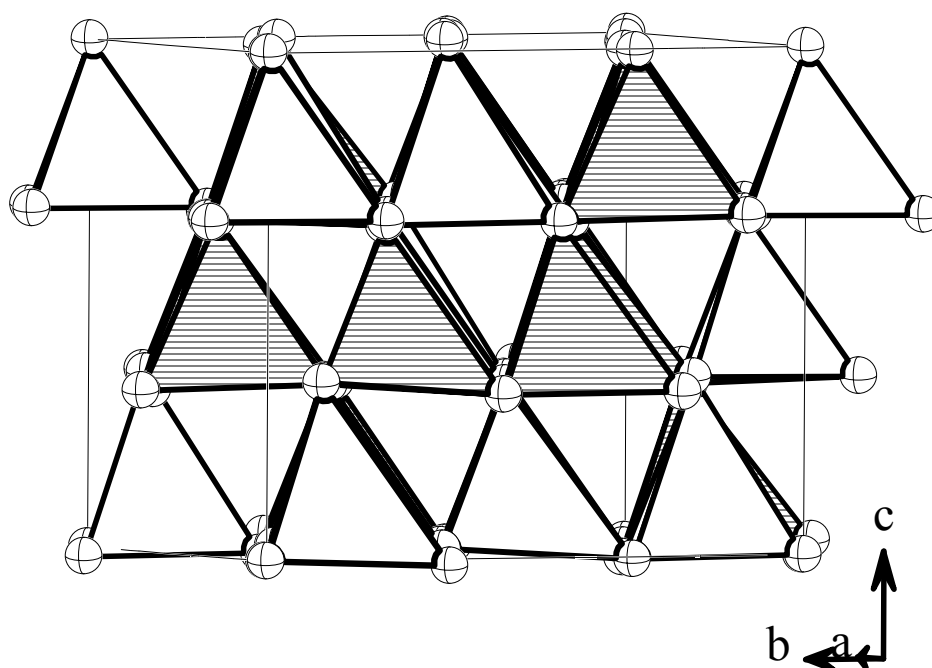


Abb. 3.6: Elementarzelle der Struktur von $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ [Takeuchi 1973]. CuSe_4 -Tetraeder weiß, AsSe_4 -Tetraeder schraffiert.

Die von Kurz präparierte Verbindung $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ zeigt in der Röntgenbeugung dasselbe Reflexmuster wie $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ [Kurz 1984, Blachnik 1984]. Eine genauere Analyse der Zusammensetzung führt zu der Formulierung $\text{Cu}_{18}\text{As}_8\text{Se}_{21}$ und Kurz vermutet, dass $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ mit dem Mineral Nowakiit, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ verwandt ist. Im Nowakiit sind die Chalkogenleerstellen tetraedrisch von Arsenatomen koordiniert, so dass in der Struktur trigonal-pyramidalen AsSe_3 -Einheiten vorliegen. Es wurde gezeigt, dass sich im $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ zweiwertige Ionen wie Cd^{2+} einbauen lassen und auch im Nowakiit sind zweiwertige Ionen (z. B. Zn^{2+} , Fe^{2+}) vorhanden. Mögliche Abweichungen der Stöchiometrie von den theoretischen Werten sind durch die Vorgehensweise und apparativen Gegebenheiten bei der Elementanalytik mit Hilfe der Mikrosonde erklärbar.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Strukturlösung und -verfeinerung bei diesen Verbindungen liegt in der fast gleichen Elektronenanzahl der beteiligten Elemente Kupfer, Arsen und Selen sowie in der hohen Symmetrie begründet. So ist eine zuverlässige Unterscheidung der Atome und der daraus resultierenden Anordnung fast nicht möglich. Weitere Untersuchungen im System Cu-As-Se, insbesondere an der Verbindung $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ bestätigten dies [Blachnik 2001].

Eine weitere, auch kontrovers diskutierte Verbindung, stellt Cu_3AsSe_3 dar. Sie wird von *Khvorostenko* bei der Untersuchung des quasibinären Systems $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ erwähnt [Khvorostenko 1972], der eine große Phasenbreite angibt. Weitere Untersuchungen [Kurz 1984] konnten diese Phasenbreite nicht bestätigen, sondern schränken sie auf die exakte Zusammensetzung Cu_3AsSe_3 ein. Weiterhin existiert sie nur in einem Temperaturbereich zwischen 423 und 523 °C. Unter 423 °C erfolgt der Zerfall in Cu_2Se und $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$. Zur Charakterisierung der Verbindung Cu_3AsSe_3 wurden die d-Werte der Reflexe angegeben, eine weitere Charakterisierung (Gitterparameter, Strukturlösung) wurde jedoch nicht vorgenommen. Dagegen geben andere Autoren für Cu_3AsSe_3 eine kubische Metrik von $a = 5.78 \text{ \AA}$ [Maijd 1986] und der Raumgruppe $P \bar{4} 3 m$ an. Auch ein Mineral mit dem Namen Mgrite zeigt nach der Elementanalyse die Zusammensetzung $(\text{Cu}, \text{Fe})_3\text{AsSe}_3$ und einen kubischen Gitterparameter von $a = 5.53 \text{ \AA}$, wobei allerdings sehr geringe Spuren von Eisen (etwa 1.8 at %) vorhanden sind [Fleischer 1983]. Diese Angaben widersprechen jedoch den Daten von Kurz, dessen gefundene d-Werte nicht mit einer kubischen Metrik in Einklang zu bringen sind. In einer weiteren Untersuchung des Systems Cu-As-Se wurde der Schnitt $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ in einem Temperaturbereich von 100 bis 1148 °C erforscht [Cohen 1995]. Dabei geben die Autoren nur CuAsSe_2 als einzige ternäre Verbindung an, die Verbindung Cu_3AsSe_3 wird nicht erwähnt.

3.2 Das System Cu-Bi-S

Eine Übersicht über die wesentlichen bislang bekannten ternären Verbindungen im System Cu-Bi-S gibt Abbildung 3.7, die alle auf oder sehr nahe bei dem pseudo binären Schnitt Cu_{2-x}S - Bi_2S_3 liegen. Der wechselnde Kupfergehalt von Digenit lässt sich am besten durch die Formel Cu_{2-x}S wiedergeben.

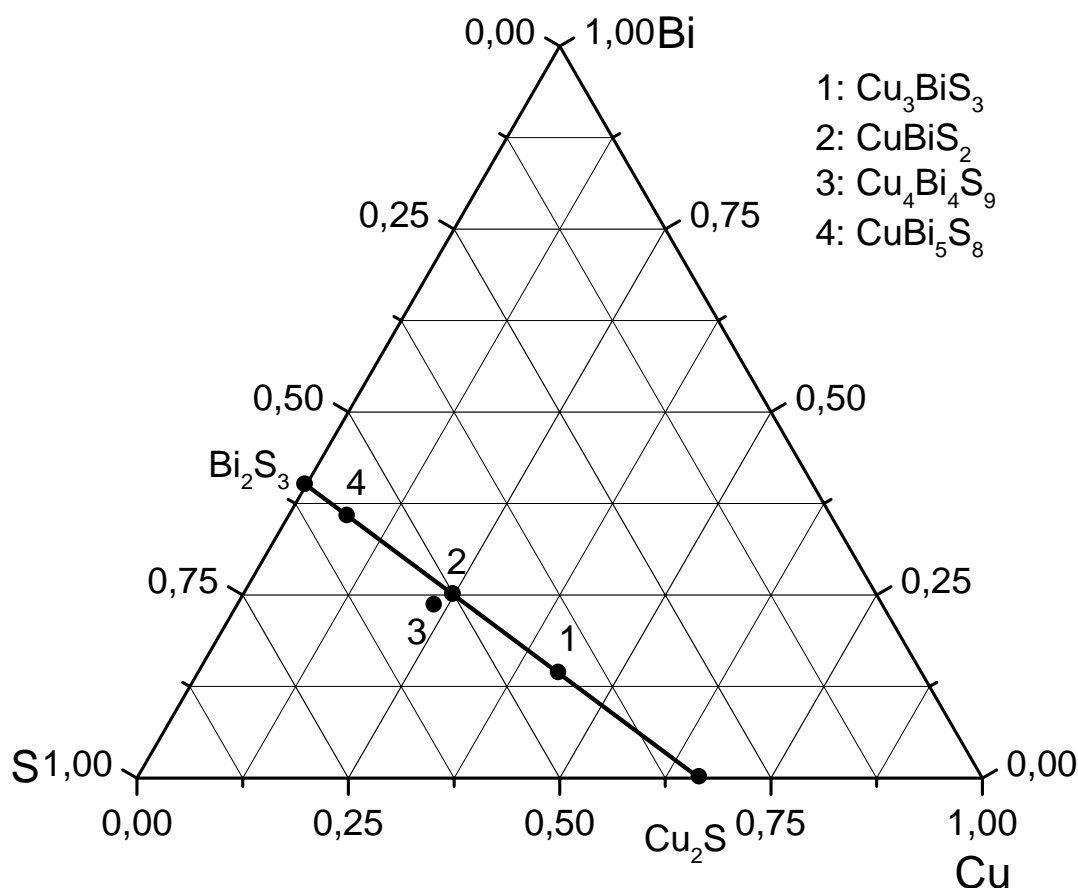


Abb. 3.7: Phasendiagramm des Systems Cu-Bi-S.

Die Verbindung Cu_3BiS_3 ist schon seit 1805 als Kupferwismutherz und später als Mineral Wittichenit bekannt. Eine Strukturaufklärung wurde allerdings erst in den siebziger Jahren durchgeführt [Kocman 1975]. Mineralogisch gehört Cu_3BiS_3 zu der Klasse der Sulphosalze die nach *Takeuchi* [Takeuchi 1969] durch das Vorhandensein von isolierten PnQ_3 -einheiten (Pn = Pnicogen, Q = Chalkogen) und einwertigem Kupfer mit trigonal planarer oder tetraedrischer Koordination durch Chalkogenatome charakterisiert sind, siehe Abb. 3.8.

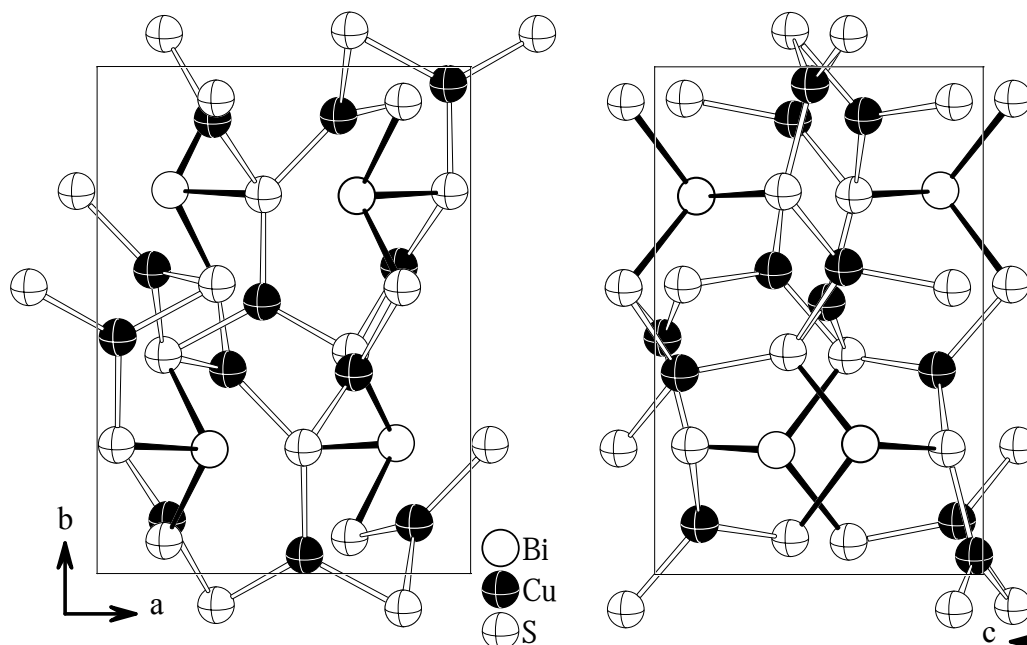


Abb. 3.8. Projektionen der Elementarzelle von Cu_3BiS_3 (Wittichenit) nach [Kocman 1972]. Bi-S-Bindungen sind schwarz, Cu-S-Bindungen weiß dargestellt.

Bei Raumtemperatur kristallisiert die Verbindung orthorhombisch mit $a = 7.723$, $b = 10.395$ und $c = 6.716$ Å, Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die strukturbestimmenden BiS_3^{3-} Einheiten besitzen eine pseudotetraedrische Struktur mit Bindungslängen $d(\text{Bi-S}) = 2.569 - 2.608$ Å, und den Bindungswinkeln $\text{S-Bi-S} = 98,7^\circ - 94,2^\circ$ [Kocman 1973]. Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel ist auf das freie Elektronenpaar zurückzuführen. Die Kupfer-Schwefelabstände sind im Bereich $d(\text{Cu-S}) = 2.259 - 2.314$ Å, alle Kupferatome sind von drei Schwefelatomen umgeben.

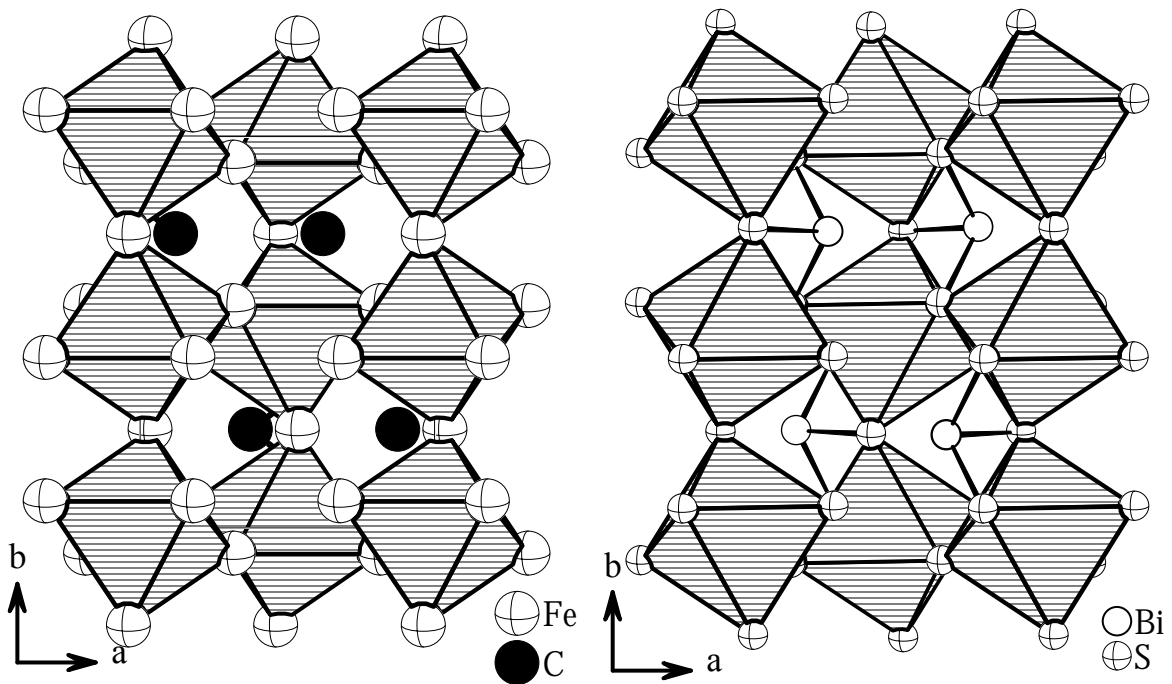


Abb. 3.9: Vergleich zwischen Fe_3C (links) und dem BiS_3 -Gerüst von Cu_3BiS_3 (rechts).

Die Struktur von Cu_3BiS_3 bei Raumtemperatur ist eine aufgefüllte Variante des Cementit (Fe_3C)-Typs wie ein Vergleich der beiden Strukturen in Abbildung 3.9 zeigt: Schwefelatome nehmen die Plätze der Eisenatome ein und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus spitzengelenkten S_6 -Oktaedern. Bismut findet sich auf den Plätzen der Kohlenstoffatome. Von den drei kristallographisch unabhängigen Kupferatomen sind zwei auf den Flächen der S_6 -Oktaeder lokalisiert, das dritte befindet sich zwischen den Oktaederschichten. Die verschiedenen Arten, zwei Kupferatome auf den Flächen eines S_6 -Oktaeders anzuordnen wurden von *Pfützner* typisiert [Pfützner 1998]. Bei Raumtemperatur liegt in Cu_3BiS_3 demnach der Oktaedertyp 2 (siehe Abbildung 3.10), zwei besetzte Flächen mit gemeinsamer Spitze verknüpft, vor. Neben der Raumtemperaturmodifikation finden sich je nach Temperatur weitere Modifikationen, die bislang noch nicht ausführlich untersucht wurden.

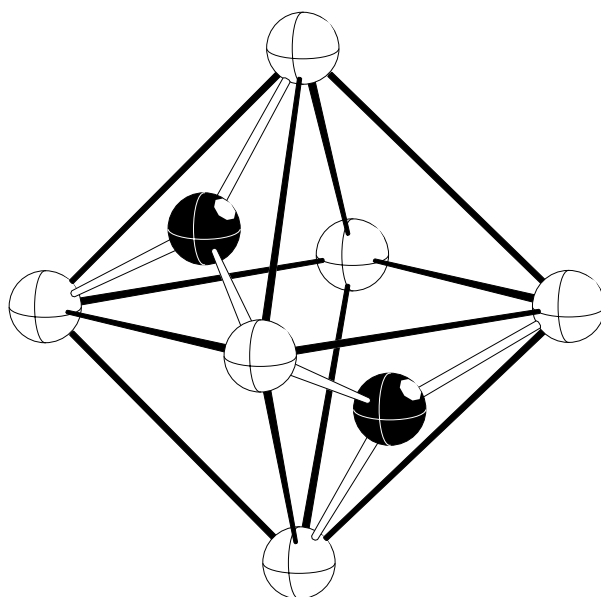


Abb. 3.10: Belegung der S_6 -Okteder in Cu_3BiS_3 mit Kupferatomen. Das Oktaeder gehört zum Typ 2 [Pfitzner 1998].

Tabelle 3.1 Gitterparameter von Cu_3BiS_3 bei verschiedenen Temperaturen

| T [°C] | a [Å] | b [Å] | c [Å] | RG | Lit. |
|----------|-----------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| 25 | 7.723(10) | 10.395(10) | 6.716(5) | $P2_12_12_1$ | [Kocman, 1973] |
| 118.5 | 7.658(4) | 10.40 | 6.733(4) | $Pnma$ / $Pn2_1a$ | [Makovicky, 1983] |
| < 190 | 7.643(4) | 10.400(4) | 6.723(4) | $Pnma$ / $Pn2_1a$ | [Makovicky, 1983] |
| > 190 | 7.705(4) | 10.400(4) | 6.720(4) | $Pnma$ | [Makovicky, 1983] |

Eine Übersicht über die Gitterparameter und die Raumgruppen der Modifikationen bei verschiedenen Temperaturen von Cu_3BiS_3 gibt Tabelle 3.1.

Bei 118 °C wandelt sich die Raumtemperaturform von Cu_3BiS_3 in ein höhersymmetrisches Intermediat um, wobei im Röntgenbeugungsexperiment Satellitenreflexe entlang der c^* -Achse beobachtet werden, die auf eine inkommensurable Überstruktur schließen lassen [Makovicky 1983]. Makovicky schlägt für die Grundstruktur die Raumgruppen $Pnma$ oder $Pn2_1a$ vor, mit einer statistischen Verteilung der Kupferatome auf die trigonal planar koordinierten Plätze [Makovicky 1994]. Mit steigender Temperatur ändern sich Abstand und Intensität der Satellitenreflexe, ein Beleg für dynamische Ordnungseffekte

der Kupferatome. Bei 191 °C verschwinden die Satellitenreflexe und es liegt eine Hochtemperaturform mit orthorhombischer Symmetrie ($Pnma$) und nur wenig veränderten Gitterparametern im Vergleich zu Raumtemperatur vor. Es wird vermutet, dass diese isostrukturell zu Hochtemperaturform des Antimonanalogon Cu_3SbS_3 ist [Makoviky 1994]. Eingehende Strukturbestimmungen blieben jedoch bislang aus.

Die leichte Beweglichkeit der Kupferionen führte zu der Annahme, dass Cu_3BiS_3 ein Kupferionenleiter ist. Anhand von Tracerdiffusionsexperimenten mit radioaktivem Kupfer bestimmten *Lugakov et al.* [Lugakov 1975] die Aktivierungsenergie für die Diffusion des Kupfers zu 16 kJ/mol, die Werte von anderen Autoren liegen zwischen 14 und 19 kJ/mol [Mizota 1998]. Für den bislang besten Kupferionenleiter $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ liegt die Aktivierungsenergie bei 10 kJ/mol [Kanno 1993], bei Silberionenleiter, wie AgI, liegen die thermischen Aktivierungsenergien für die Migration des Silbers zwischen 28-30 kJ/mol [Maier 2000].

Während Untersuchungen bei hohen Temperaturen sehr intensiv betrieben worden sind, existieren für tiefe Temperaturen, d. h. in diesem Fall unterhalb Raumtemperatur, sehr wenige Erkenntnisse über Phasenumwandlungen, Strukturen sowie physikalische Eigenschaften. *Mizota et al* [Mizota 1998] berichten über eine Phasenumwandlung erster Ordnung bei -38 °C, die mit thermischen Methoden erfasst wurde. Weitergehende Untersuchungen bezüglich dieser Phasenumwandlung blieben aber bislang aus.

CuBiS_2 ist als Mineral unter dem Namen Emplektit schon seit längerem bekannt. Es kristallisiert ebenso wie Cu_3BiS_3 in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit $a = 6.021$, $b = 3.799$ und $c = 14.509$ Å [Razmara 1997]. Seine Kristallstruktur ist aufgebaut aus tetraedrischen CuS_4 -Baueinheiten, wobei unterschiedliche Bindungsabstände von 2.238 Å bis 2.357 Å vorliegen und pyramidale BiS_5 -Einheiten (siehe Abb. 3.11), wobei das Bismut eine 3+2 Koordination mit $d(\text{Bi-S}) = \text{Bi-S} = 2.61 - 2.68$ Å und $d(\text{Bi-S}) = 3.193$ Å besitzt.

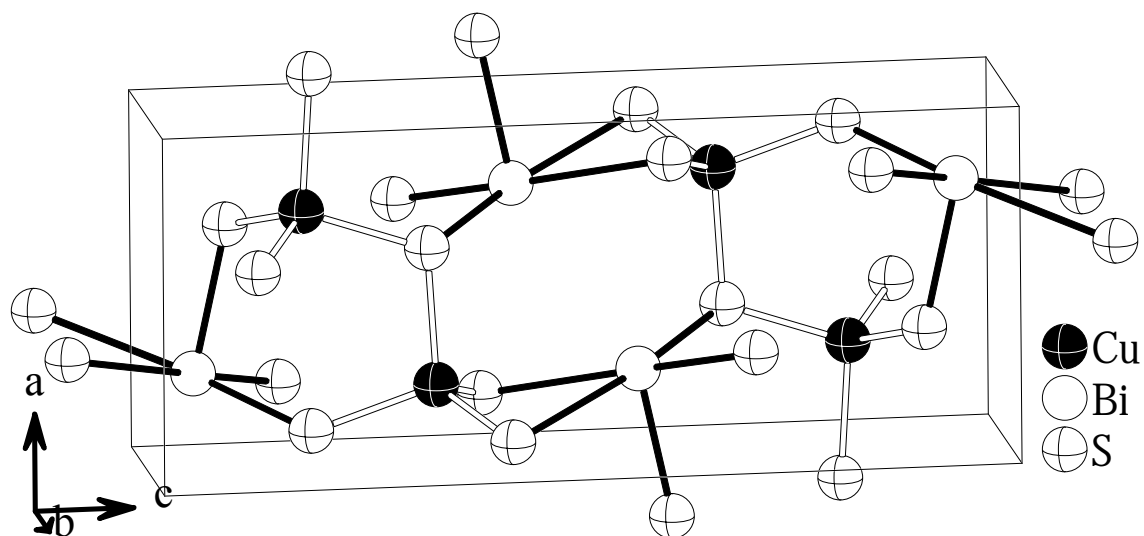


Abb. 3.11. Elementarzelle von CuBiS_2 (Emplektit) [Razmara 1997]. Kupfer-Schwefel-Bindungen (weiße), Bismut-Schwefel-Bindungen (schwarze Striche). Die Bismutatome besitzen eine 3+2 Koordination mit Bi-S- Abständen von 2.610 bis 3.193 Å.

In der Verbindung CuBi_5S_8 (Abbildung 3.12) [Nowacki 1973], das monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 13.214\text{Å}$, $b = 4.025\text{ Å}$, $c = 14.087\text{ Å}$ und $\beta = 115.6^\circ$ kristallisiert, besitzt das Bismut eine quadratisch-pyramidale Koordination von Schwefel mit $d(\text{Bi-S}) = 2.59\text{-}2.83\text{ Å}$. Weiterhin kommen kantenverknüpfte BiS_6 -Oktaeder ($d(\text{Bi-S}) = 2.68\text{-}3.08\text{ Å}$) vor, die Schichten aus NaCl-ähnlichen Fragmenten bilden. Die Kupferatome befinden sich zwischen den Oktaederschichten koordiniert von vier Schwefelatomen ($d(\text{Cu-S}) = 2.35\text{-}2.44\text{ Å}$).

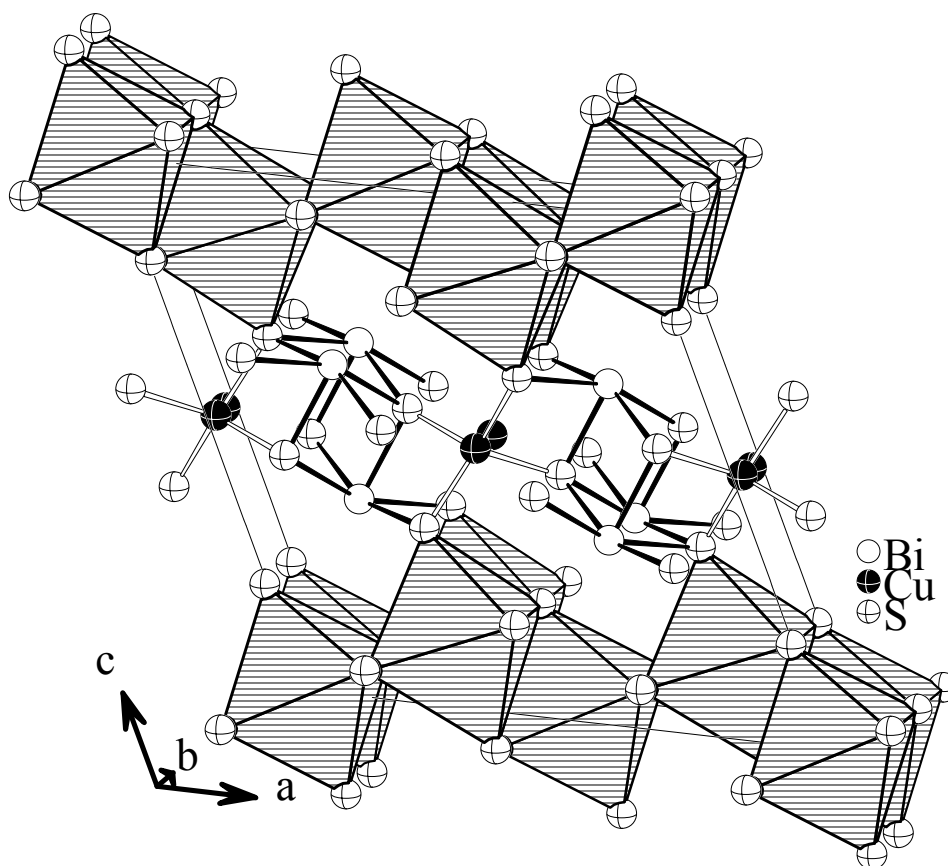


Abb. 3.12: Elementarzelle von CuBi_5S_8 . BiS_6 -Oktaeder schraffiert, Bi-S-Bindungen schwarz, Cu-S-Bindungen weiß.

Die Verbindung CuBi_4S_9 ist isotyp zu der homologen Selenverbindung und wird dort diskutiert.

3.3 Das System Cu-Sb-S

In diesem System existieren die ternären Verbindungen Cu_3SbS_3 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, CuSbS_2 und Cu_3SbS_4 , siehe Abb. 3.13. Eine dem CuAsSe bzw. CuAsS homologe Antimonverbindung existiert in diesem System nicht.

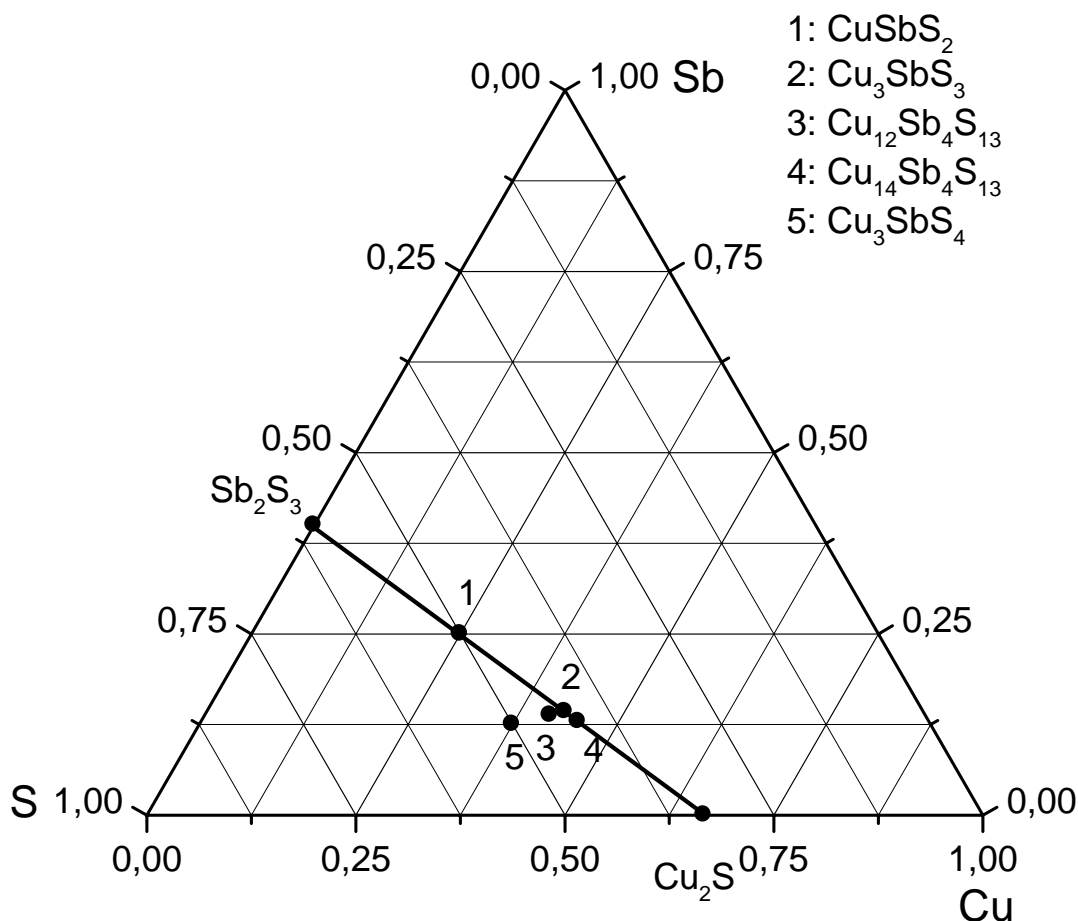


Abb. 3.13: Phasendiagramm für das System Cu-Sb-S mit den bislang bekannten ternären Verbindungen.

Trotz der sehr ähnlichen Zusammensetzung von Cu_3SbS_3 und $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($= 4 \times \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{S}$), was in früheren Untersuchungen häufig zu Verwechslungen führte, sind die Kristallstrukturen dieser beiden ternären Phasen sehr unterschiedlich. So kristallisiert Cu_3SbS_3 , abhängig von der Temperatur, in monokliner oder orthorhombischer Symmetrie, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ hingegen besitzt kubische Symmetrie.

Erstmalig wurde Cu_3SbS_3 von *Godovikov* erwähnt [Godovikov 1971], der für die Struktur eine orthorhombische Metrik fand. Ein entsprechendes Mineral dieser Zusammensetzung wurde von *Skinner* auf Grönland gefunden [Skinner 1972]. Seitdem ist die Verbindung Cu_3SbS_3 unter dem Mineralnamen „*Skinnerit*“ bekannt. Eingehende Untersuchungen an Cu_3SbS_3 zeigen, dass die Verbindung, je nach Temperatur, in drei verschiedenen Modifikationen vorliegt [Pfitzner 1994, 1998] (vgl. auch Tabelle 3.2): für $T > 120^\circ\text{C}$ existiert die orthorhombische Hochtemperaturform ($\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, RG: $Pnma$), für $-9^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ liegt die monokline Raumtemperaturform ($\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, RG: $P2_1/c$) vor. Der

Übergang von der Hoch- zur Raumtemperaturstruktur geht mit einer Verdopplung der c -Achse einher, und folgt den in Kapitel 2.2.5 vorgestellten Gruppe-Untergruppebeziehungen: der Symmetrieabbau erfolgt von $Pnma$ nach $P2_1/m$ zu $P2_1/c$, und die latente Symmetrie der Hochtemperaturform macht sich durch schwache Reflexe im Beugungsexperiment, die den Reflexionsbedingungen für a - und n - Gleitspiegelebenen entsprechen, bemerkbar [Karup-Møller 1974].

Tabelle 3.2: Gitterparameter von Cu_3SbS_3 bei verschiedenen Temperaturen nach [Pfitzner 1994, 1998]

| T [°C] (Modifikation) | a [Å] | b [Å] | c [Å] | β [°] | V [Å ³] |
|-----------------------|----------|-----------|-----------|-------------|-----------------------|
| -100 (γ) | 7.884(2) | 10.219(2) | 6.623(2) | 90 | 1067.2(4)/2 |
| -50 (γ) | 7.882(1) | 10.221(1) | 6.624(2) | 90 | 1067.6(2)/2 |
| 25 (β) | 7.808(2) | 10.233(2) | 13.268(2) | 90.31(1) | 1060.1(2) |
| 200 (α) | 7.828(3) | 10.276(4) | 6.604(3) | 90 | 1062.4(4)/2 |

Unter -9 °C kristallisiert Cu_3SbS_3 (γ - Cu_3SbS_3) wieder orthorhombisch (RG $P2_12_12_1$), die Gitterparameter dieser Struktur unterscheiden sich nur wenig von α - Cu_3SbS_3 . Entgegen der allgemeinen Erwartung, die von Symmetrieerhöhung bei höheren Temperaturen ausgeht, wird bei Cu_3SbS_3 ein umgekehrter Trend beobachtet. Dieser Phasenübergang ist erster Ordnung und Einkristalle von Cu_3SbS_3 zerfallen beim Abkühlen.

In Abbildung 3.14 sind die Atomkoordinaten des SbS_3 -Gerüsts aller drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass sich dieses Strukturelement beim Phasenübergang nur unwesentlich ändert.

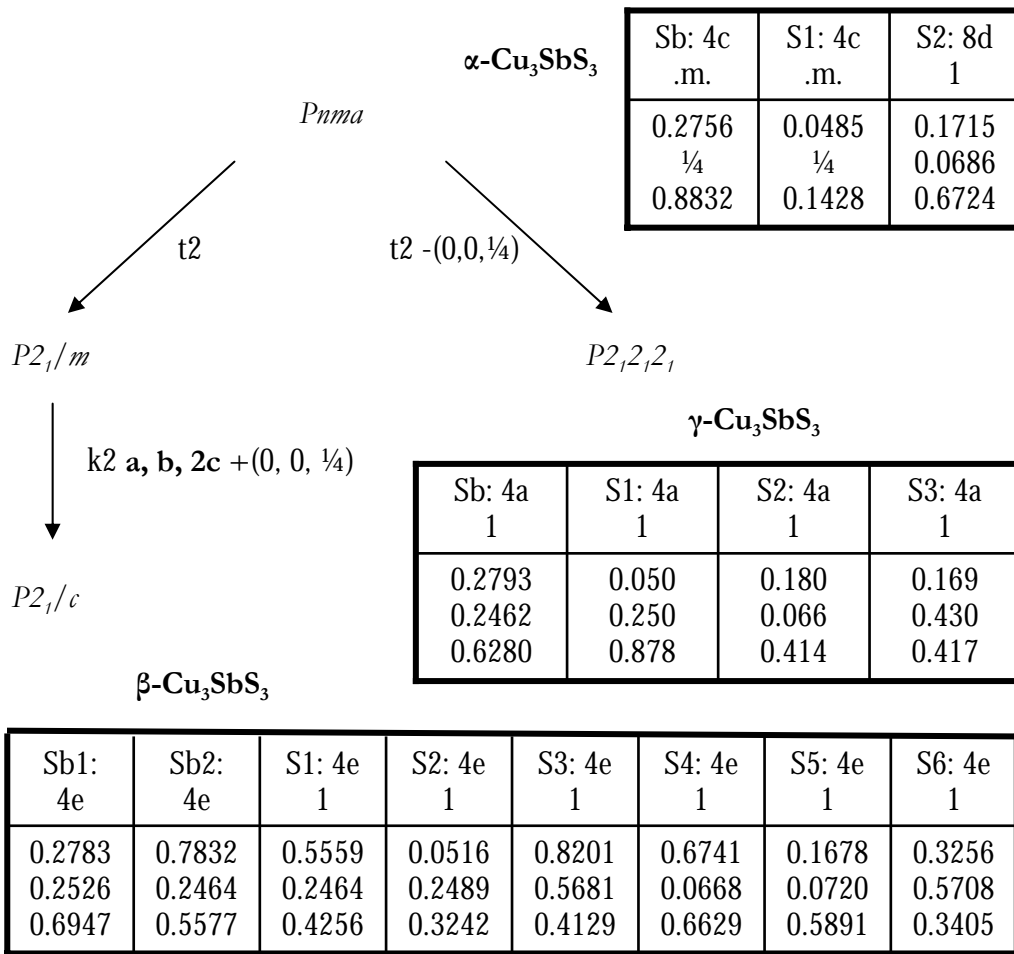


Abb. 3.14: Symmetriestammbaum für das SbS_3 -Gerüst der Cu_3SbS_3 -Modifikationen [Pfitzner 2000]. Zur besseren Übersichtlichkeit und zum direkten Vergleich der Atomkoordinaten der Antimon- und Schwefelatome wurde die Zelle von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ in die äquivalente Zelle mit Ursprung $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ transformiert.

Die Schwefelatome bilden wieder ein dreidimensionales Gerüst aus spitzenverknüpften S_6 -Oktaedern, woraus sich wieder die Verwandtschaft zu Cu_3BiS_3 und hin zum Fe_3C -Typ ergibt.

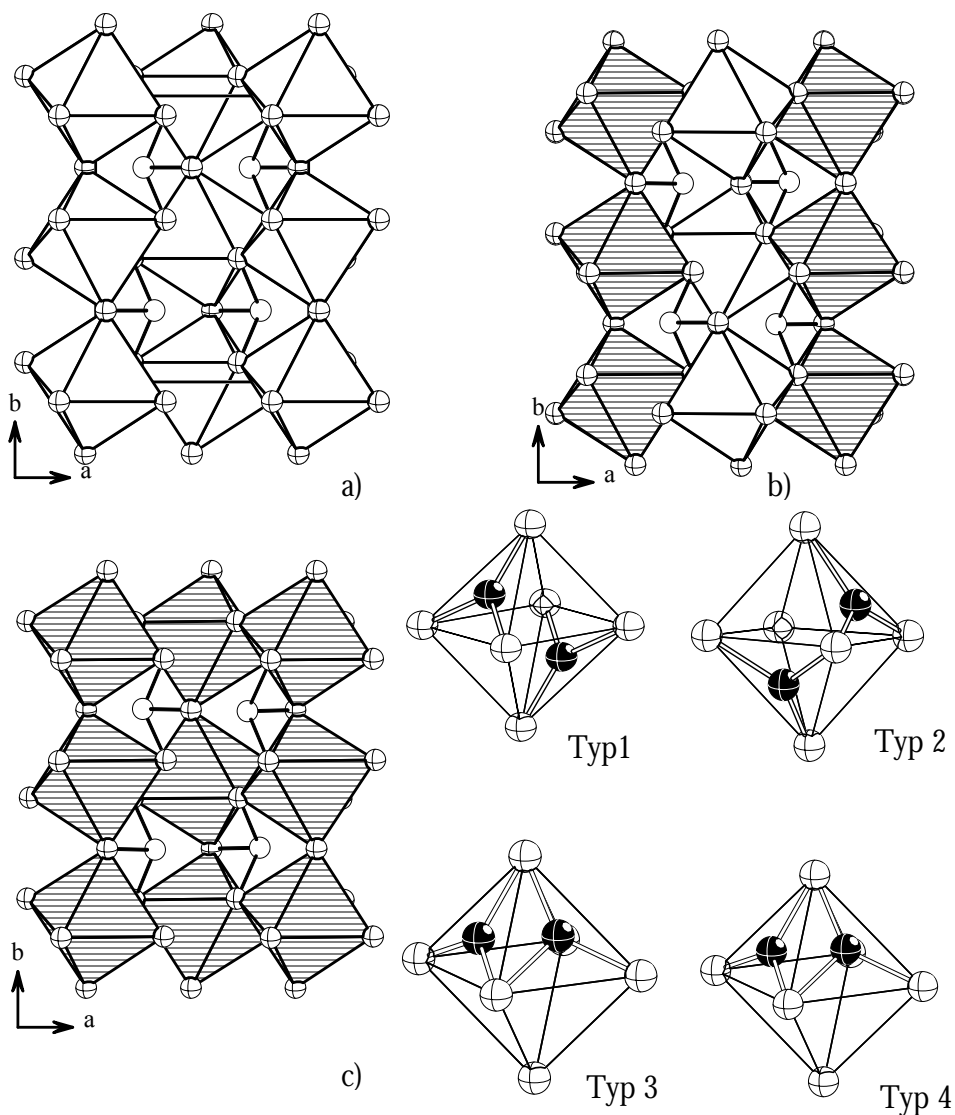


Abb. 3.15. Anordnung der Oktaedertypen in den Cu_3SbS_3 -Modifikationen für a) $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ Typ 1; b) $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ Typ 1 (weiß), 2 (schraffiert); c) $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ /Typ 2 [Pfitzner 1998, 2000].

Die Kupferatome sind auf den Flächen der Oktaeder und zwischen den Oktaederschichten lokalisiert, und die drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 unterscheiden sich nur in der unterschiedlichen Verteilung der Kupferatome (s. Abbildung 3.15).

Der „Tetraedrit“, Cu₁₂Sb₄S₁₃, ist ein sehr weit verbreitetes Mineral, mit seiner Zusammensetzung sehr nahe bei Cu₃SbS₃. Pauling beschrieb als Erster die Kristallstruktur von Cu₁₂Sb₄S₁₃ [Pauling 1934, Pauling 1973], die wegen ihrer ungewöhnlichen Merkmale bis heute intensiv erforscht wird [Makovicky 1979, Pfitzner 1997, Pfitzner 2000, diBenedetto 2002]. Trotz der hohen Symmetrie der Elementarzelle (RG: $I \bar{4} 3 m$, $a = 10.3293(6)$ [Pfitzner 1997]) ist der Aufbau der Struktur sehr kompliziert, Abbildung 3.16 zeigt den Blick entlang $[1\ 1\ 1]$ der kubischen Elementarzelle. Die Struktur besteht aus spitzenverknüpften CuS₄-Tetraedern mit $d(\text{Cu-S}) = 2.313\ \text{\AA}$ die entlang der Raumdiagonalen gestapelt sind, trigonal planaren CuS₃-Gruppen mit $d(\text{Cu-S}) = 2.264\text{--}2.249\ \text{\AA}$ und isolierten SbS₃-Einheiten ($d(\text{Sb-S}) = 2.434\ \text{\AA}$) [Pfitzner 1997].

Ein ungewöhnliches Merkmal der Struktur ist das Schwefelatom auf der $2a$ -Lage, das eine sechsfache Koordination von Kupferatomen mit $d(\text{S-Cu}) = 2.264$ besitzt. Dabei besitzen diese Kupferatome ungewöhnlich große Auslenkungsparameter.

Tabelle 3.3: Atomkoordinaten von Cu₁₂Sb₄S₁₃ [Pfitzner 1997]

| Atom | Lage | x | y | z |
|------|-------|---------------|-------------|---------------|
| Cu1 | $12d$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{4}$ |
| Cu2 | $12e$ | 0 | 0 | 0.2178(2) |
| S1 | $24g$ | -0.11601(7) | -0.11601(7) | 0.3609(9) |
| S2 | $2a$ | 0 | 0 | 0 |
| Sb | $8c$ | 0.26870(3) | 0.26870(3) | 0.26870(3) |

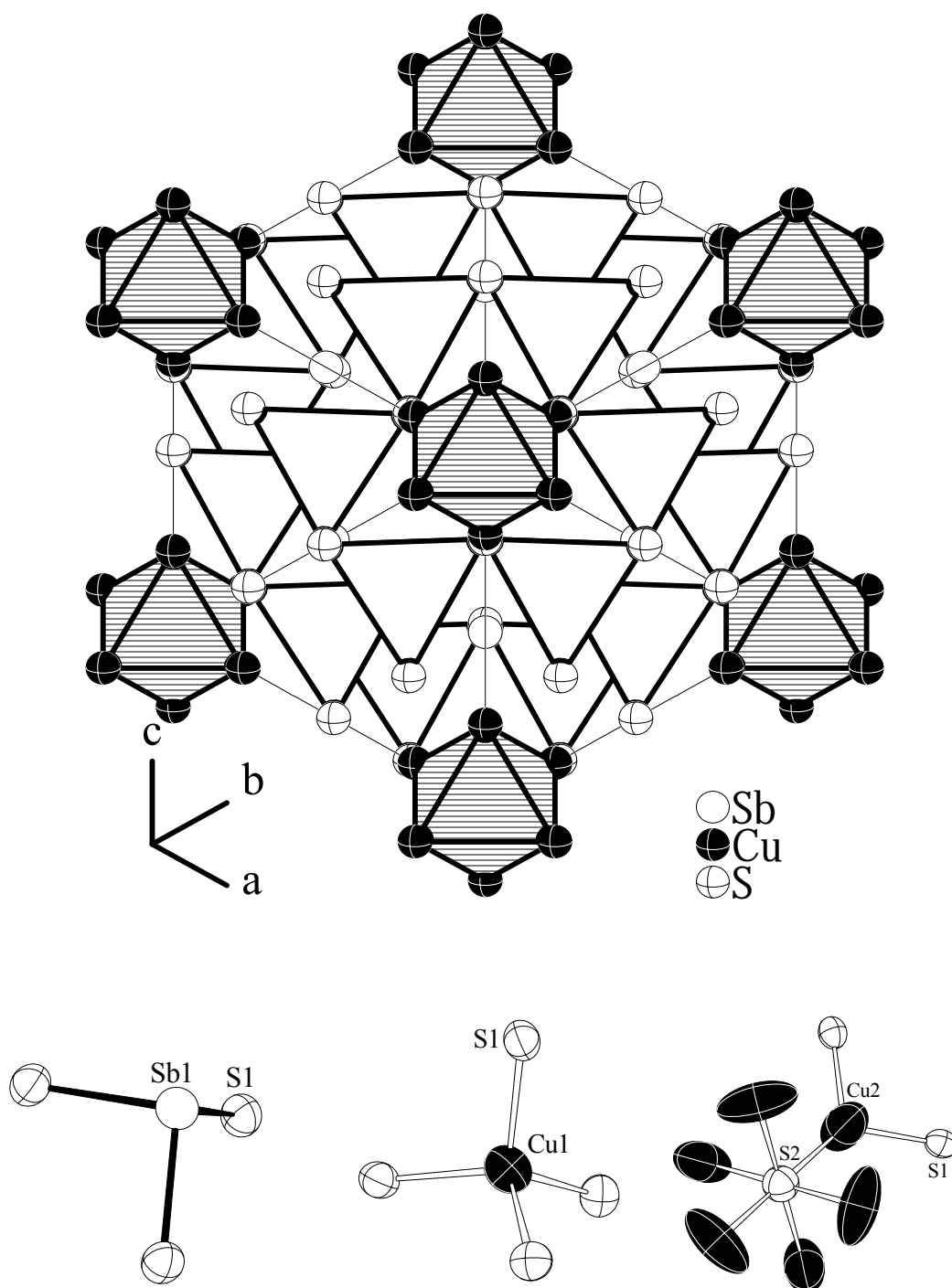


Abb. 3.16: Elementarzelle von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ nach [Pfitzner 1997], Blick entlang der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle. CuS_4 -Tetraeder (weiß), SCu_6 -Oktaeder (schraffiert). Darunter sind die wesentlichen Strukturmerkmale gezeigt: SbS_3 -Einheit, CuS_4 -Tetraeder, SCu_6 -Oktaeder (an einem Kupferatom ist die trigonal planare Koordination durch Schwefel gezeigt). Schwingungsellipsoide zeigen 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

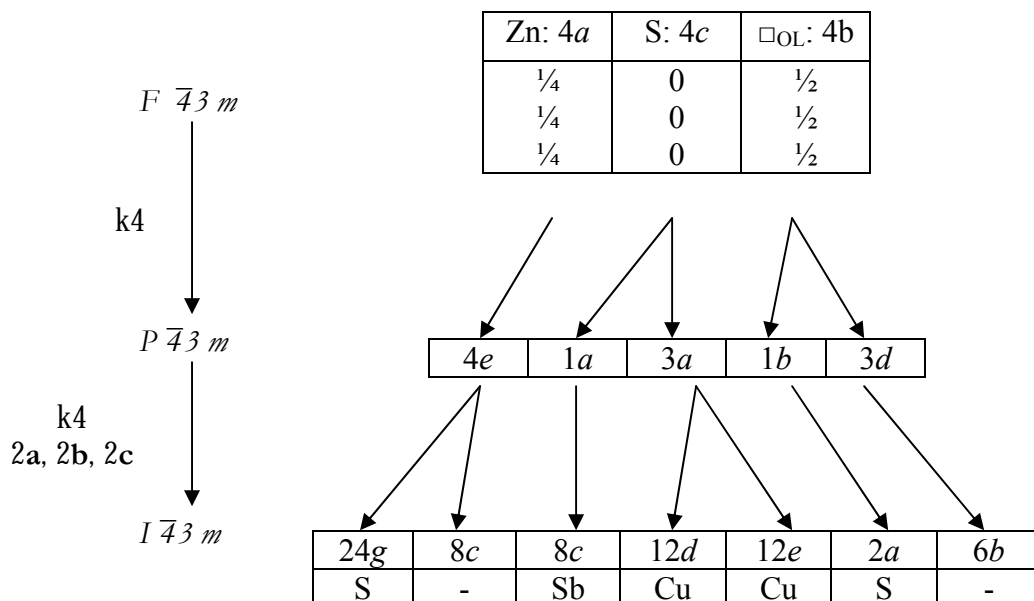


Abb.: 3.17: Formale Ableitung der gruppentheoretischen Beziehungen zwischen ZnS ($F\bar{4}3m$) und Cu₁₂Sb₄S₁₃ ($I\bar{4}3m$) mit $Z=2$. □_{OL} bezeichnet die Oktaederlücke in ZnS mit den Koordinaten ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Acht der 32 Zinkplätze sind durch Antimon und die restlichen 24 durch Kupfer ersetzt. Schwefel besetzt nur 24 der möglichen 32 Positionen, daneben besetzt Schwefel die freien Oktaederlücken der 2a-Lage [Pauling 1973].

In natürlichen Proben kommen neben einwertigen Kationen wie Kupfer oder Silber auch immer zweiwertige Kationen ($X=\text{Fe}^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+}) gemäß der allgemeinen Formulierung $\text{Cu}^{1+}_{10}\text{X}^{2+}_2\text{Sb}^{3+}_4\text{S}^{2-}_{13}$ vor. Bei der Synthese von Cu₁₂Sb₄S₁₃-Proben zeigt sich, dass bei Raumtemperatur immer eine kupferreiche und eine kupferarme Phase vorliegt. Oberhalb von 125 °C sind die Proben einphasig [Makoviky 1979]. Deshalb wurde über die Existenz von stöchiometrischem Cu₁₂Sb₄S₁₃ lange Zeit spekuliert, bis *Pfützner et al.* durch temperaturabhängige Messungen von Raumtemperatur bis 300 °C an einem synthetischem Einkristall die Existenz sowie Stabilität von Cu₁₂Sb₄S₁₃ zeigen konnte [Pfützner 1997]. *Makovicky et al.* berichten über eine Strukturaufklärung an einem verwachsenen Kristall aus einer Tetraedritprobe mit kupferreichem und kupferarmem Anteil [Makoviky 1979]. Ein schwieriges Problem der Strukturaufklärung war die Lokalisation und der Besetzungsgrad der Kupferlagen. So wird eine Unterbesetzung der Cu1 Lage beobachtet, sowie eine weitere unterbesetzte Lage Cu3 in der kupferreichen Phase. Die Autoren leiten daraus für beide Phasen eine erhöhte Kupferionenmobilität ab, die im Einklang mit Insertionsexperimenten mit

Kupfer ist [Tatsuka 1973]. *Pfitzer* gelang die Isolierung und Messung eines Einkristalls mit der nominellen Zusammensetzung Cu₁₄Sb₄S₁₃ [Pfitzer 2000] und der maximalen Standardabweichung von 0.07 für den Gesamtgehalt von Kupfer. Die Struktur dieser Verbindung entspricht erwartungsgemäß im wesentlichen der Struktur von Cu₁₂Sb₄S₁₃, wobei die von Makovicky gefundene Unterbesetzung der Cu1-Lage von Pfitzer nicht bestätigt werden konnte. Nach diesen Angaben findet sich Cu3 auf der Lage 24g mit dem Besetzungsfaktor s.o.f = 0.082(4), so dass die aus den Röntgendaten berechnete Zusammensetzung der Einwaage entspricht.

Tabelle 3.4: Atomkoordinaten von Cu₁₄Sb₄S₁₃ [Pfitzer 2000]

| Atom | Lage | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | s.o.f |
|------|-------------|------------|------------|------------|----------|
| Cu1 | 12 <i>d</i> | ½ | 0 | ¼ | 1 |
| Cu2 | 12 <i>e</i> | 0 | 0 | 0.2160(2) | 1 |
| Cu3 | 24 <i>g</i> | 0.2115(8) | 0.2115(8) | 0.5054(11) | 0.082(4) |
| S1 | 24 <i>g</i> | 0.11494(9) | 0.11494(9) | 0.3603(1) | 1 |
| S2 | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Sb | 8 <i>c</i> | 0.26641(3) | 0.26641(3) | 0.26641(3) | 1 |

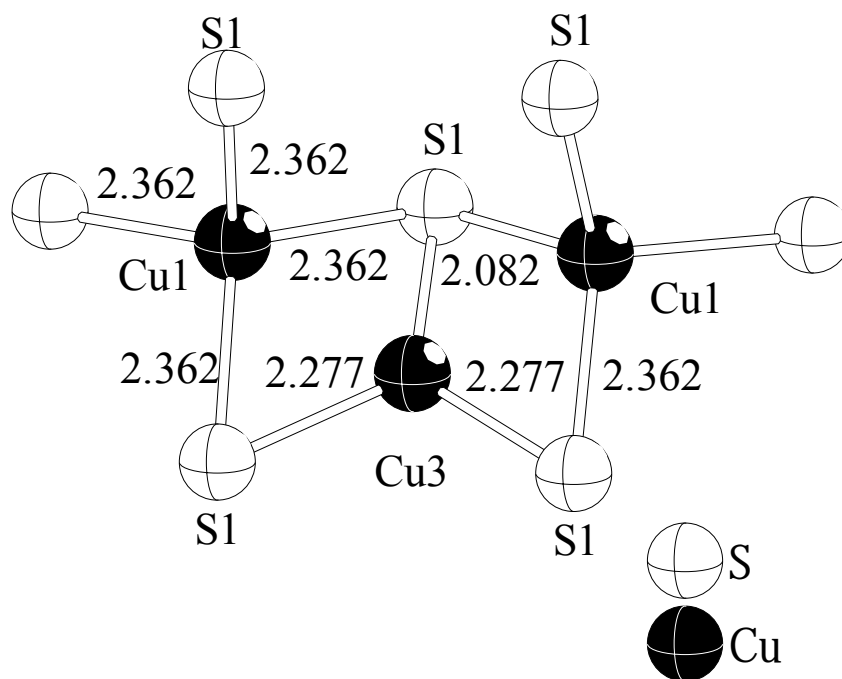


Abb. 3.18: Strukturdetail aus Cu₁₄Sb₄S₁₃ [Pfitzer 2000]. Cu3 besitzt eine trigonale Koordination von Schwefelatomen (Abstände in Å). Der Abstand Cu1-Cu3 beträgt 2.249 Å.

Interessant ist die Tatsache, dass vorhandene Tetraederlücken mit den Koordinaten $0,0,\frac{1}{2}$ in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ nicht besetzt werden, sondern das zusätzliche Kupfer sich auf trigonalen Plätzen findet, obwohl die Größe der Tetraederlücken für die Aufnahme eines Kupferatoms geeignet wäre, und es nicht zu kurzen Abständen zu Schwefel oder Antimon kommen würde. Es kommt es zu einer geringen Zunahme des Abstandes Cu1-S1, der sich von 2.31 auf 2.36 erhöht. Die Auslenkungsparameter von Cu1 zeigen eine deutliche Abweichung vom harmonischen Verhalten, so dass zur Beschreibung anharmonische Tensorelemente benutzt wurden, vgl. Kapitel 2.2.4. Das nichtharmonische Verhalten von Cu1 kann möglicherweise auf dem sehr kurzen Abstand, $d(\text{Cu1-Cu3}) = 2.249 \text{ \AA}$, beruhen. Die von *Makovicky et al.* [Makoviky 1979] vermutete Kupferionenleitfähigkeit wurde bislang durch Leitfähigkeitsmessungen noch nicht bestätigt. Mit Hilfe von semiempirischen Bandstrukturechnungen wurde die Frage nach der elektronischen Struktur von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ erörtert [Pfitzner 2000]. Es zeigt sich, dass reines $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ metallisches Verhalten besitzt, was mit dem grauen, metallischen Glanz der Kristalle übereinstimmt. Direkt oberhalb des Fermi-niveaus liegen unbesetzte Zustände vor, die von vier zusätzlichen Elektronen pro Elementarzelle aufgefüllt werden können. Das erklärt, das Vorkommen von zweiwertigen Kationen wie Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} in natürlichen Tetraedriten, oder das Existieren einer kupferreichen Phase $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

CuSbS_2 ist seit 1934 als Mineral Wolfsbergit bzw. Chalkostibit bekannt. Es ist isotyp zu CuBiS_2 (s. S. 33) und kristallisiert orthorhombisch mit $a = 6.016 \text{ \AA}$, $b = 3.796 \text{ \AA}$, $c = 14.50 \text{ \AA}$ (RG: $Pnma$). Über die Darstellung existieren verschiedene Verfahren: neben der klassischen Fest-Fest-Reaktion berichten *Xe et al.* über die Darstellung mit Hilfe von solvothermalen Verfahren in Ammoniumsulfid [Xe 2003]. Seine physikalischen Eigenschaften als p-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 0.26 eV sowie das optische Absorptionsvermögen lassen eine mögliche Verwendung in Solarzellen zu. Ersetzt man Antimon durch Elemente der dritten Hauptgruppe, so gelangt man zu den technologisch interessanten Verbindungen CuGaS_2 , CuInS_2 , CuInSe_2 , die ebenfalls für Anwendungen in Solarzellen diskutiert werden, da die Bandlücke von CuInS_2 von 1.5 eV genau dem Teil des Lichtspektrums entspricht, der für die Umwandlung von Licht in elektrische Energie am günstigsten ist. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 12 % und die Eigenschaften von CuInS_2 sind noch nicht genügend erforscht [Rodriguez 2001].

Ein typischer Vertreter der Tetraederstrukturen ist Cu_3SbS_4 , das in der Natur als Mineral Famantit vorkommt. Gaines bestimmte 1957 [Gaines 1957] zunächst eine tetragonale Metrik mit $a = 5.38 \text{ \AA}$ und $c = 10.76 \text{ \AA}$ und die Raumgruppe $I \bar{4}2 m$. Anhand von Elektronenbeugungsuntersuchungen ermittelte Pinsker [Pinsker 1961] eine kubische Metrik mit $a = 10.71 \text{ \AA}$, sowie die Raumgruppe $F m \bar{3} m$. Aufgrund dieser Diskrepanzen wurde von Pfitzner *et al.* eine erneute Strukturbestimmung durchgeführt [Pfitzner 2002], und die tetragonale Metrik bestätigt.

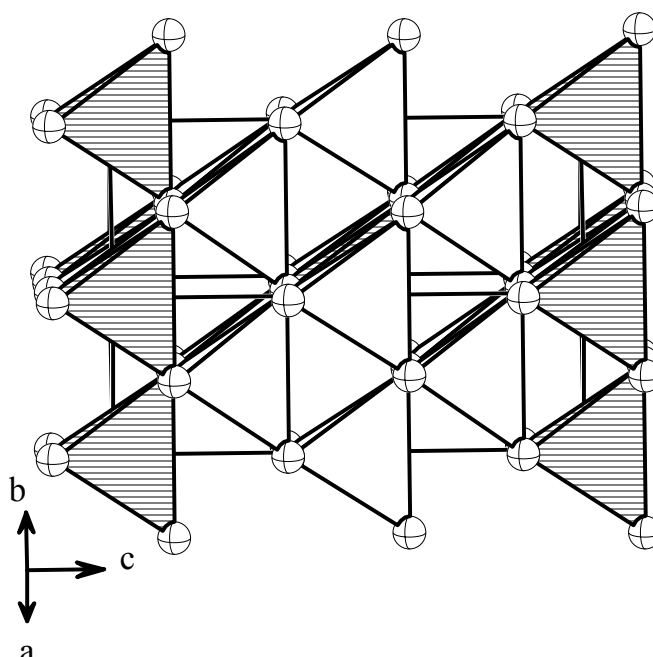


Abb. 3.19: Struktur von Cu_3SbS_4 nach [Pfitzner 2002]. SbS_4 -Tetraeder (schraffiert), CuS_4 -Tetraeder (weiß).

Ein Ausschnitt aus der Struktur von Cu_3SbS_4 nach [Pfitzner 2002] ist in Abb. 3.19 gezeigt. Die Kupfer- und Antimonatome sind durchweg verzerrt tetraedrisch koordiniert mit $d(\text{Cu-S}) = 2.309\text{-}2.331 \text{ \AA}$ und $d(\text{Sb-S}) = 2.384 \text{ \AA}$. Auch hier leitet die Struktur sich wieder direkt vom Sphalerittyp ab.

3.4 Das System Cu-Sb-Se

Bislang sind in diesem System nur die ternären Verbindungen Cu_3SbSe_3 [Pfitzner 1995], Cu_3SbSe_4 [Pfitzner2 1994] und CuSbSe_2 bekannt.

Ein der Verbindung Cu_3SbSe_3 entsprechendes Mineral wurde bislang noch nicht charakterisiert. Sie kristallisiert orthorhombisch mit $a = 7.9865(8)$, $b = 10.6138(9)$ und $c = 6.8372(9)$ Å [Pfitzner2 1994] und ist aus Cu_3Se_8 - Baugruppen mit cis-kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut (s. Abb. 3.18). Kupfer ist durchweg tetraedrisch von Selenatomen koordiniert, mit Bindungslängen $d(\text{Cu-Se}) = 2.368 - 2.874$ Å. Auch die Struktur von Cu_3SbSe_3 kann wieder als aufgefüllter Fe_3C -Typ angesehen werden, die Kupferatome sind durchweg auf den Flächen der Se_6 -Oktaeder zu finden, und es resultieren Oktaeder vom Typ 1.

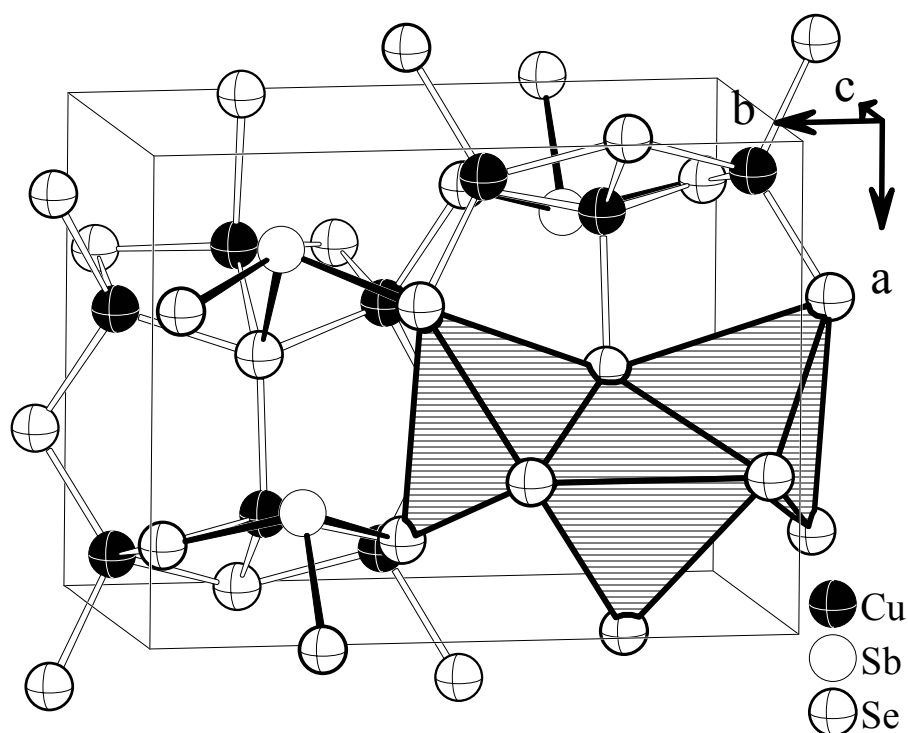


Abb. 3.20: Elementarzelle von Cu_3SbSe_3 [Pfitzner2 1994]. Ein Cu_3Se_8 -Tetraedertripel ist hervorgehoben.

Cu_3SbSe_4 findet sich hingegen in der Natur als Mineral unter dem Namen Permingeatite und wurde von Johan [Johan 1971] erstmalig erwähnt. Nach Pfitzner besitzt die Verbindung eine tetragonale Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 5.660$ Å, $c = 6.916$ Å und hat eine vom Sphalerittyp abgeleitete Struktur.

3.5 Das System Cu-As-S

Wegen seiner Komplexität und Vielfalt ist das System Cu-As-S bis heute ein sehr intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Die Aufklärung der komplexen Phasenbeziehungen ist in zahlreichen Literaturstellen beschrieben, eine Übersicht findet sich in [Rikel 1991]. Die Abbildung 3.21 zeigt die Komplexität des Systems Cu-As-S.

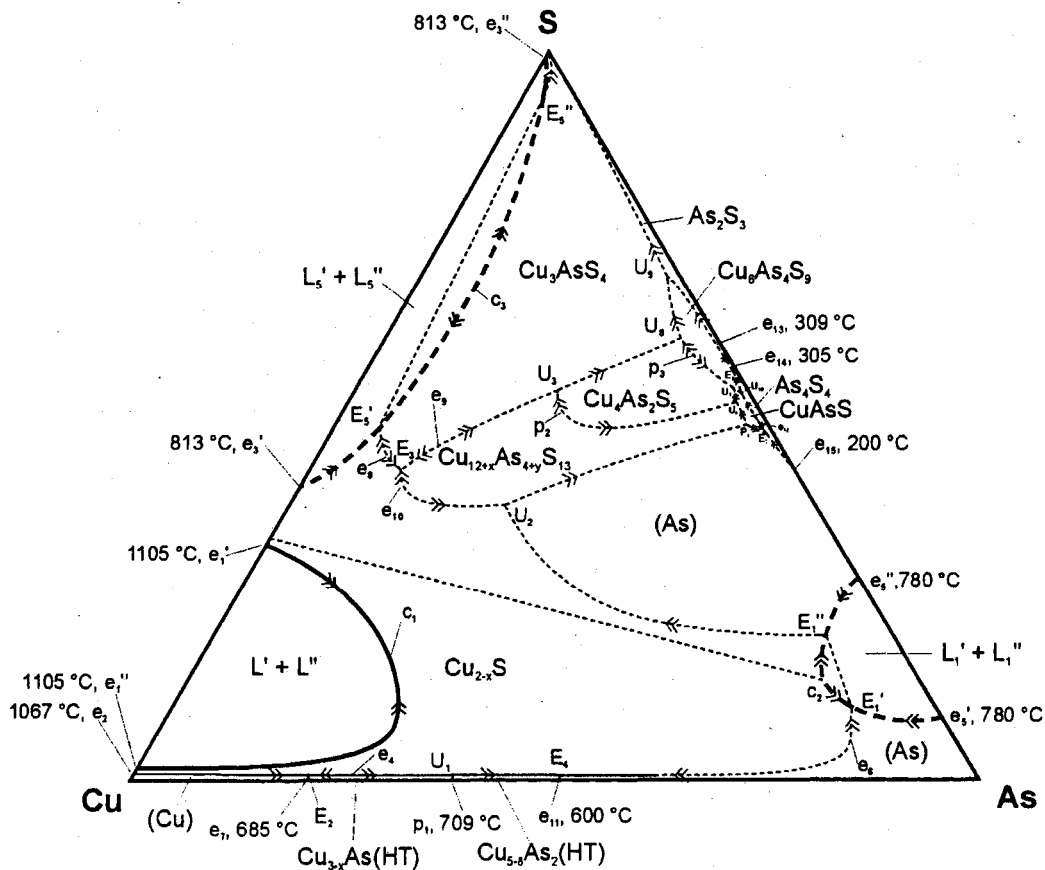


Abb. 3.21. Ternäres Phasendiagramm des Systems Cu-As-S (Projektion der Liquidusfläche) nach [Rikel 1991].

Das System wird von den ternären Verbindungen CuAsS , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, Cu_3AsS_4 , $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ und $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, die in Abbildung 3.22 eingezeichnet sind, beherrscht. Bis auf $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ sind alle genannten Verbindungen auch als Mineralien in der Natur bekannt und lassen sich der mineralogischen Klasse der Sulphosalze zuordnen [Takeuchi 1969].

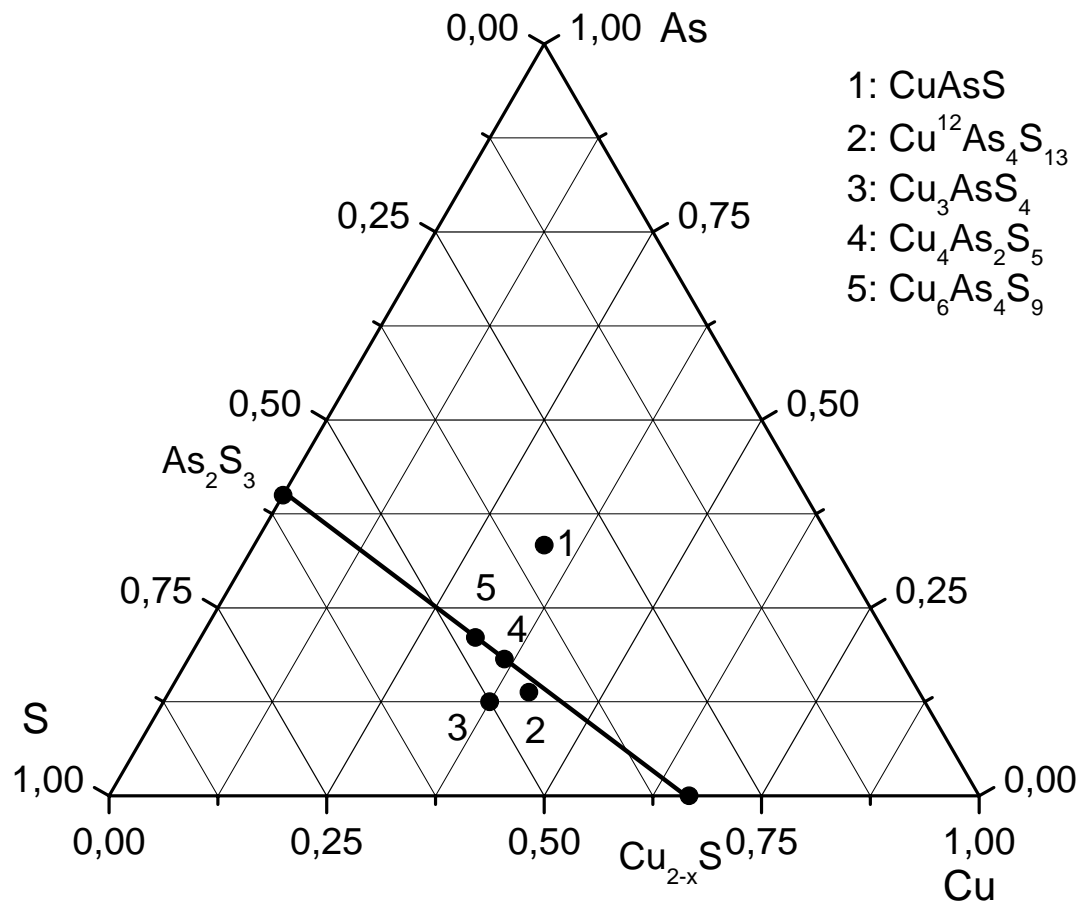


Abb. 3.22: Phasendiagramm des Systems Cu-As-S mit den ternären Phasen. Der Schnitt $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ist eingezeichnet.

Das orthorhombische CuAsS ist als Mineral Lautit bekannt. Es besitzt die Gitterparameter $a = 11.356 \text{ \AA}$, $b = 3.754 \text{ \AA}$ und $c = 5.453 \text{ \AA}$. Seine Symmetrie wurde zunächst mit der azentrischen Raumgruppe $Pna2_1$ [Craig 1965] und dann in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ angegeben. Die Struktur ist isotyp zu CuAsSe, es treten wieder zick-zack-förmige As-As-Ketten auf entlang $[0\ 0\ 1]$, der Kupfer-Arsenabstand ist im Vergleich zu CuAsSe mit $d(\text{Cu}-\text{As}) = 2.43 \text{ \AA}$ jedoch deutlich größer.

Das Arsenanalogon zu „Tetraedrit“ ist der „Tennantit“ mit der allgemeinen Formulierung $(\text{Cu},\text{Ag})_{10}(\text{Zn},\text{Fe},\text{Cd},\text{Cu},\text{Hg})_2(\text{As},\text{Sb},\text{Bi})_4\text{S}_{13}$. Auch hier finden sich in natürlichen Proben immer zweiwertige Kationen. Die Strukturbestimmung durch Pauling

[Pauling 1934] sowie eine spätere Verfeinerung durch *Wünsch* [Wünsch 1966] zeigt, dass die Kristallstrukturen des Tetraedrit und Tennantits isotyp zueinander sind (vgl. Abb. 3.14). Tennantit kristallisiert kubisch mit $a = 10.16\text{--}10.22 \text{ \AA}$ (RG: $I \bar{4} 3 m$), wobei die Gitterkonstante stark mit der Zusammensetzung variiert. In den AsS_3 -Einheiten beträgt der Abstand $d(\text{As-S}) = 2.25 \text{ \AA}$, in den Cu_4 -Tetraedern $d(\text{Cu-S}) = 2.32 \text{ \AA}$. Für die, wie beim Tetraedrit ungewöhnliche sechsfache Koordination durch Kupfer (Cu_2), findet man $d(\text{S-Cu}) = 2.29 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zum Tetraedrit, bei dem eine kupferreiche ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) und eine kupferarme ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) Phase existiert, konnte man beim Tennantit bislang nur eine Phase der Zusammensetzung $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ nachweisen. Allerdings beschreiben *Makovicky et al.* Messungen an einem Einkristall der Zusammensetzung $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ [Makovicky 2004]. Das zusätzliche Kupfer befindet sich in nächster Umgebung zu Cu_2 und die Autoren verwenden zur Beschreibung ein Splitatommodell mit einer Besetzungsfehlordnung (vgl. Tabelle 3.5). In Abbildung 3.23 ist die Lage des Splitatoms gezeigt: sie liegen fast auf den Kanten eines As_4 -Tetraeders. Genau wie bei $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ist wird über das Vorhandensein von zweiwertigem Kupfer spekuliert.

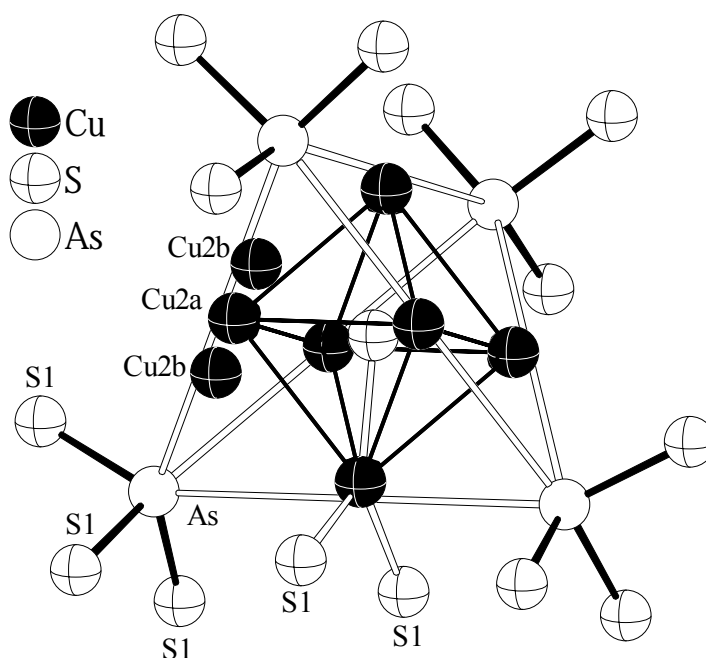
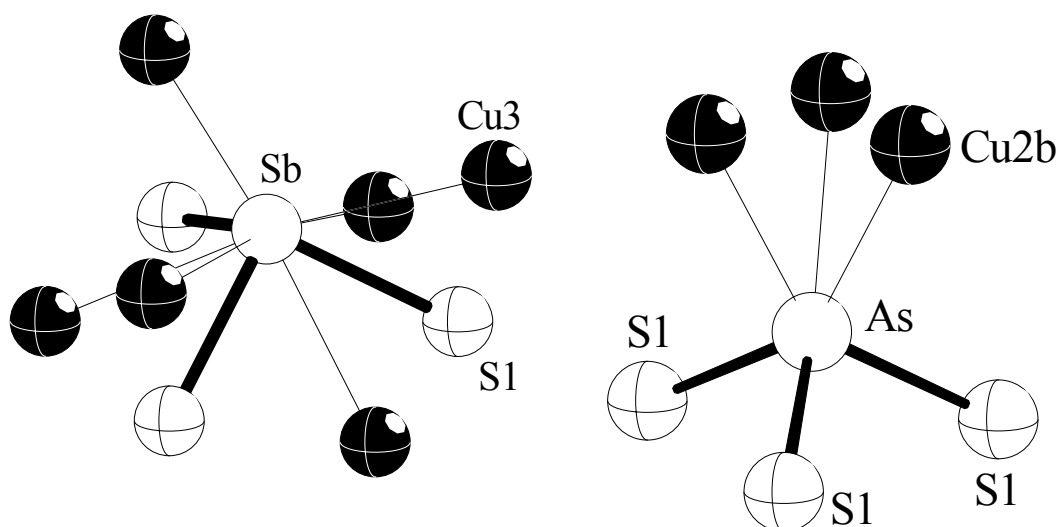


Abb. 3.23: Koordinationspolyeder in $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ [Makovicky 2004]: SCu_6 -Oktaeder und As_4 -Tetraeder. Nur eine Splitposition von Cu_2 ist gezeigt (vgl. auch Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Atomkoordinaten von $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ [Makovicky 2004]

| Atom | Lage | x | y | z | s.o.f |
|------|-------------|---------------|---------------|------------|---------|
| Cu1 | 12 <i>d</i> | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 1 |
| Cu2a | 12 <i>e</i> | 0.2174(3) | 0 | 0 | 0.75(2) |
| Cu2b | 24 <i>g</i> | 0.075(2) | 0.075(2) | -0.2139(9) | 0.17(1) |
| S1 | 24 <i>g</i> | 0.1184(2) | 0.1184(2) | 0.1184(2) | 1 |
| S2 | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Sb | 8 <i>c</i> | 0.2586(1) | 0.2586(1) | 0.2586(1) | 0.02 |
| As | 8 <i>c</i> | 0.2586(1) | 0.2586(1) | 0.2586(1) | 0.98 |


Abb. 3.24: Koordination der Pnicogenatome in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (links) und $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (rechts) mit Schwefel und den interstitiellen Kupferatomen Cu3 bzw. Cu2b.

Der Einfluss des Pnicogenatoms auf das interstitielle Kupfer macht sich in den unterschiedlichen Koordinationssphären der Atome bemerkbar: während in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ die SbS_3 -Einheiten von sechs weiteren Kupferatomen koordiniert wird ($d(\text{Cu-Sb}) = 2.63 - 2.75 \text{ \AA}$), ist das Arsenatom in $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ nur von drei Kupferatomen ($d(\text{Cu-As}) = 2.41 \text{ \AA}$) umgeben. Diese Kupferatome finden sich besonders nahe zu dem freien Elektronenpaar des Arsens.

Cu_3AsS_4 kann formal als Kupfersalz von unbeständigen Thioarsensäure angesehen werden, die sich schon bei tiefen Temperaturen unter Schwefelwasserstoffabspaltung und der

Bildung der Anhydrosulfide As_2S_5 zersetzt [HoWi 1995]. Als Mineral ist Cu_3AsS_4 unter dem Namen Enargit bekannt. Sie kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmn2_1$. Die Kristallstruktur leitet sich vom Wurtzit ab, siehe Abbildung 3.25. Durch den Ersatz von Arsen durch Antimon gelangt man zum tetragonalen Luzonit, dessen Kristallstruktur eine Überstruktur der Zinkblende ist.

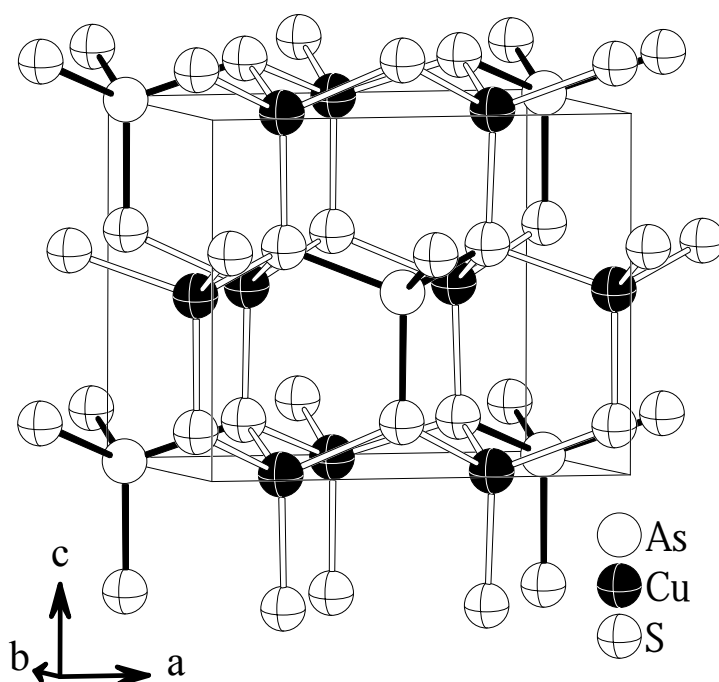


Abb. 3.25: Struktur von Cu_3AsS_4 (Enargit).

$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ wurde erstmalig von Kurz erwähnt [Kurz 1984], und wurde aus einer KI/KSCN-Schmelze erhalten. Es kristallisiert monoklin $C2$ und den Gitterparametern $a = 14.65 \text{ \AA}$, $b = 10.35 \text{ \AA}$, $c = 33.34 \text{ \AA}$ und $\beta = 96^\circ$. Im Röntgenbeugungsexperiment traten diffuse Reflexe entlang c^* auf, die auf Ordnungs-Unordnungsphänome hindeuten. Eine eingehende Strukturbestimmung blieb bislang aus, die Grundstruktur leitet sich nach den Angaben von Kurz wieder vom Sphalerit ab.

Auf dem quasibinären Schnitt $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ existiert die Verbindung $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, die in der Natur als sehr seltenes Mineral mit dem Namen Sinnerit vorkommt. Sie kristallisiert in triklin (RG: $P1$) mit $a = 9.06 \text{ \AA}$, $b = 9.83 \text{ \AA}$, $c = 9.07 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 109.5^\circ$, $\gamma = 107.8^\circ$ [Makovicky 1975]. Die sehr komplizierte Struktur besteht aus zwei verschiedenen, isolierten Baugruppen von entweder fünf- oder drei- spitzenverknüpften AsS_3 -Pyramiden, die die

beiden Fehlstellen pro Elementarzelle im Schwefelteilgitter koordinieren. Alle Kupferatome besitzen eine verzerrt tetradrische Umgebung von Schwefelatomen.

3.6 Das System Cu-Bi-Se

In diesem System sind bislang nur die ternären Phasen $\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_8$, Cu_3BiSe_3 und $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ in der Literatur erwähnt. Wegen der Verwendung von Bi_2Se_3 und Cu in thermoelektrischen Elementen sind Untersuchungen zur Struktur und deren Eigenschaften auch von technologischem und wirtschaftlichem Interesse.

Liautard et al. [Liautard 1990] beschreiben die Struktur von $\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_8$ sowie des Schwefelanalogs. Danach kristallisieren beide triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$), mit den Gitterparametern $a = 4.16 \text{ \AA}$, $b = 7.18 \text{ \AA}$, $c = 13.38 \text{ \AA}$, $\alpha = 85.45^\circ$, $\beta = 81.25^\circ$, $\gamma = 73.26^\circ$ für die Selenverbindung. Abbildung 3.26 zeigt einen Ausschnitt der Struktur, die aus abwechselnden Schichten von kantenverknüpften Se_6 -Oktaedern und fünffach koordinierten Bismutatome besteht. Das Kupfer ist statistisch zwischen den Schichten verteilt, und die Autoren vermuten aufgrund von kurzen Kupfer-Kupferabständen ($d(\text{Cu-Cu}) = 2.49 \text{ \AA}$) dass Kupferhanteln vorliegen. Aufgrund von ungewöhnlich hohen Auslenkungsparametern der oktaedrisch koordinierten Bismutatome wird eine Mischbesetzung mit einwertigem Kupfer angenommen. Dies widerspricht jedoch den bisherigen Erfahrungen, wonach Cu^+ trigonale oder tetraedrische Koordination bevorzugt, so dass man die Aussagen der Autoren sehr kritisch bewerten muss.

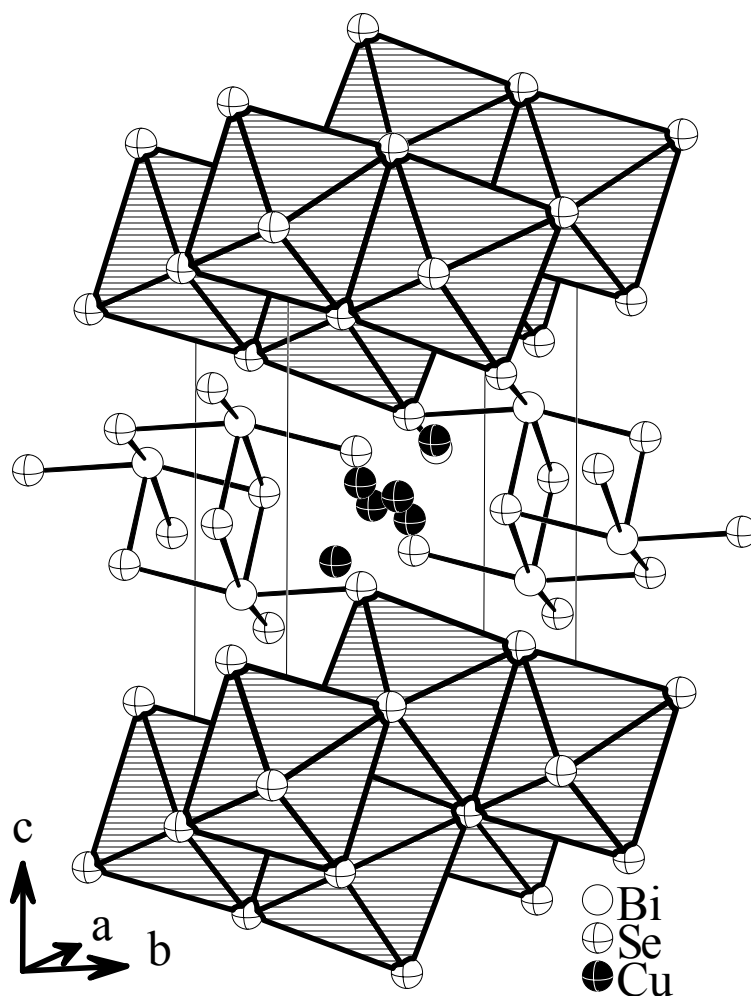


Abb. 3.26: Struktur von $\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_8$ nach [Liautard1 1990]. BiSe_6 -Oktaeder (weiß-schraffiert).

Eine genauere Untersuchung der Struktur zeigt, dass die Elementarzelle in eine C-zentrierte, monokline Zelle mit $a = 13.755 \text{ \AA}$, $b = 4.168 \text{ \AA}$, $c = 14.682 \text{ \AA}$, $\beta = 155.76^\circ$ und der Raumgruppe $C2/m$ überführt werden kann, und damit auch die von den Autoren diskutierte Ähnlichkeit zu der Verbindung CuBi_5S_8 , die von Nowaki beschrieben wurde [Nowaki 1973].

Auch die Verbindung Cu_3BiSe_3 wurde von Liautard erstmalig Anfang der neunziger Jahre beschrieben [Liautard2 1990]. Da in der Röntgenbeugung dasselbe Beugungsmuster mit Überstrukturreflexen wie beim Digenit, Cu_{2-x}S , erscheint, vermuten die Autoren dass Cu_3BiSe_3 eine ähnliche Struktur wie Cu_{2-x}S besitzt. Die Selenatome bilden eine kubisch-dichteste Packung, mit Kupfer in den Tetraederlücken, und Bismut statistisch verteilt in den Oktaederlücken. Die Gitterkonstante der pseudokubischen Grundstruktur ist $a = 5.82 \text{ \AA}$ und der rhomboedrischen Überstruktur $a_{rh} = 4.12 \text{ \AA}$, $c_{rh} = 49.63 \text{ \AA}$.

Die Struktur des Digenits war wegen ihren komplizierten kristallographischen Probleme ein Gegenstand intensiver Untersuchungen [Donnay 1958, Kashida 1991, vanDyck 1979, van Dyck 1980, Gray 1985]. Sie leitet sich aus der Struktur von Na_2O ab, wobei in Abhängigkeit des Kupfergehalts verschiedene komplizierte Ordnungs- und Unordnungsphänomene beobachtet werden.

Das von *Makovicky et al.* [Makovicky 2002] beschriebene $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ ist isotyp mit dem Schwefelanalogon $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$, und kristallisiert orthorhombisch (RG $Pnma$) mit $a = 32.69 \text{ \AA}$, $b = 4.11 \text{ \AA}$ und $c = 12.20 \text{ \AA}$. Es besteht aus BiSe_6 -Oktaedern, BiSe_5 -Pyramiden, verzerrten CuSe_4 -Tetraedern und isolierten Se-Se-Hanteln, so dass eine Formulierung gemäß $\text{Cu}_4^+\text{Bi}_4^{3+}\text{Se}_7^{2-}(\text{Se}_2)^{2-}$ der Chemie am besten entspricht.

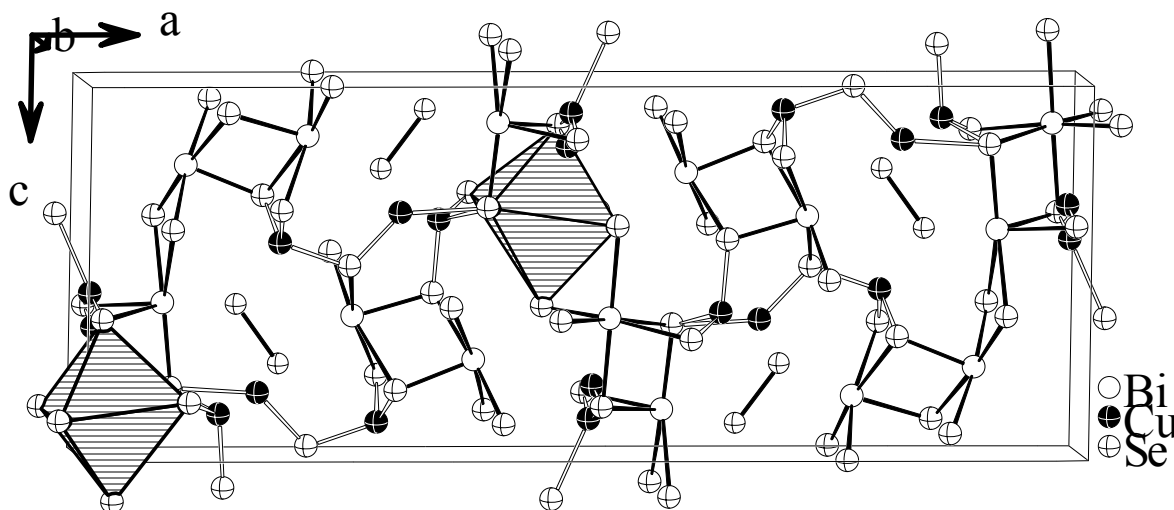


Abb. 3.27: Elementarzelle von $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ [Makovicky 2002]. BiSe_6 -Oktaeder weißschraffiert. Man erkennt deutlich die Se_2^{2-} -Hanteln.

Im Gegensatz zu den oben genannten Strukturen von $\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_8$ und Cu_3BiSe_3 findet sich in $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ keine Mischbesetzung von Kupfer in den Oktaedern, sondern nur auf Zwischengitterplätzen in einer 2+1 Koordination von Selenatomen, so dass die von *Liautard et al.* angegebene Struktur von $\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_8$ nicht exakt bestimmt worden ist.

Eine zu CuAsS_2 , CuAsSe_2 , CuSbS_2 und CuBiS_2 analoge Selenverbindung CuBiSe_2 wurde bislang noch nicht beschrieben.

3.7 Das System Cu-Bi-Te

Die binäre Verbindung Bi_2Te_3 besitzt hervorragende thermoelektrische Eigenschaften, und ist deswegen eine intensiv erforschte Verbindung. Im ternären System Cu-Bi-Te wurden bislang jedoch keine Verbindungen gefunden, es existieren lediglich Untersuchungen über Intercalationsexperimente von Kupfer in Bi_2Te_3 [Maclachlan 1992]

4 Die Verbindung Cu_3AsSe_3

Wegen der in der Literatur herrschenden Widersprüche über die Stabilität und Struktur von Cu_3AsSe_3 wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, diese Verbindung phasenrein zu präparieren, und geeignete Einkristalle für die Röntgenbeugung zu gewinnen. Aufgrund der bisher bekannten Strukturen von Cu_3PnQ_3 -Verbindungen sollte die Kristallstruktur von Cu_3AsSe_3 sich wieder als aufgefüllte Variante des Fe_3C -Typs ableiten lassen. Als Ausgangspunkt dienten die Arbeiten von Kurz, da diese Cu_3AsSe_3 bisher am ausführlichsten beschreiben.

4.1 Präparation

Zur Präparation von Cu_3AsSe_3 wurden die Proben wie im methodischen Teil beschrieben präpariert, bei 450 °C vier Wochen lang getempert und in einer Eis-Wasser-Mischung abgeschreckt. Als Reaktionsprodukt erhält man ein graues, feinkristallines Pulver. In diesem Pulver wurden sehr wenige Kristalle von Cu_{2-x}Se und CuAsSe_2 gefunden. Der Anteil dieser Verbindungen im Gesamtsystem war jedoch sehr gering. So wurden in den Diffraktogrammen der Cu_3AsSe_3 -Pulver keine Reflexe gefunden, die diesen Phasen zu geordnet werden können.

4.2 Pulverdiffraktometrie

In Abbildung 4.1(oben) ist ein Pulverdiffraktogramm einer Cu_3AsSe_3 -Probe gezeigt. Es lässt sich mit einer monoklinen Metrik mit $a = 15.7366(7) \text{ \AA}$, $b = 10.4562(5) \text{ \AA}$, $c = 6.7621(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 92.933(5)^\circ$ vollständig indizieren. Die oben beschriebenen Nebenprodukte konnten, wie schon eingangs erwähnt, nicht beobachtet werden.

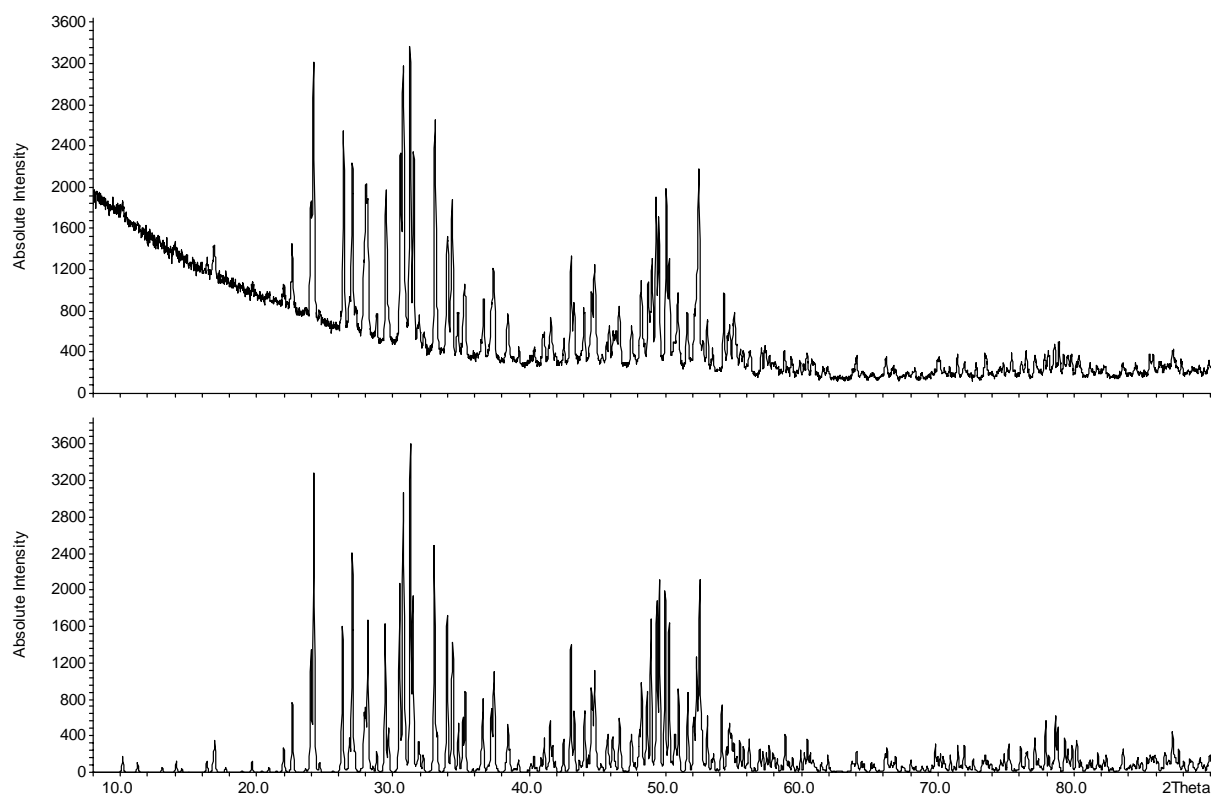


Abb. 4.1: Gemessenes (oben, Flachbettträger) und aus der Kristallstruktur berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von Cu_3AsSe_3 .

Die Verbindung Cu_3AsSe_3 kristallisiert eindeutig monoklin, was die Ergebnisse von *Maijd* [Maijd 1986] widerlegt, die ein kubisches Gitter angeben. Im Vergleich zu Cu_3SbSe_3 , das die orthorhombischen Gitterparameter $a = 7.9865(8)$, $b = 10.6138(9)$ und $c = 6.8372(9)$ Å [Pfitzner2 1994] besitzt, ist die a -Achse von Cu_3AsSe_3 bezogen auf Cu_3SbSe_3 verdoppelt. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei α - und β - Cu_3SbS_3 , siehe Kapitel 3.3. Der Vergleich mit den von Kurz beschriebenen d -Werten für Cu_3AsSe_3 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung [Kurz 1984].

4.3 Röntgenbeugungsexperimente an Cu₃AsSe₃-Einkristallen und Datenauswertung

Aus den Cu₃AsSe₃-Proben konnten geeignete Kristalle für die Röntgenbeugung präpariert werden. Diese Kristalle waren von grauschwarzem Glanz, und besaßen eine irreguläre Form.

Die kristallographischen Daten für die Messung eines Cu₃AsSe₃-Kristalls sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Aus der Indizierung der Reflexe ergibt sich wieder ein monoklines Gitter, dessen Gitterparameter sehr gut mit den Ergebnissen der Pulvermessung übereinstimmen. Eine Lösung des Phasenproblems gelang nur in der nichtzentrischen Raumgruppe *P* 2₁, wobei bei der Verfeinerung sehr hohe Korrelationen auftraten mit schlechten R1-Werten (größer 25%). Die Korrelationen traten nach der Transformation der Struktur in die Raumgruppe *P* 2₁/*m* nicht mehr auf, und der Wert für R1 fiel unter 10 %, so dass diese Raumgruppe für die weitere Verfeinerung benutzt wurde.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten von Cu₃AsSe₃.

| | |
|---|---|
| Verbindung | Cu ₃ AsSe ₃ |
| Molare Masse / g mol ⁻¹ | 502.44 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (No. 11) |
| Gitterparameter / Å | <i>a</i> = 15.7366(7), <i>b</i> = 10.4562(5), <i>c</i> = 6.7621(3) <i>β</i> = 92.933 ° |
| Zellvolumen / Å ³ | 1112.0(1) |
| ρ _{x-ray} / g cm ⁻³ | 6.00 |
| μ _{MoKα} / cm ⁻¹ | 367.55 |
| Diffraktometer | Bruker APEX CCD |
| Temperatur | 25 °C |
| Gem. Datenbereich | 2° ≤ 2θ ≤ 60° -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| gemessene Reflexe, R _{int} | 14222, 0.0458 |
| symmetrieunabhängig | 2940 |
| davon mit (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 2163 |
| Zahl der Parameter | 151 (anharmonisches Modell) |
| <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0324, 0.0324 |
| w <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0939, 0.0693 |
| Goof | 1.08 |

| | |
|--|---|
| Extinktionskoeffizient | 0.043(4) |
| Restelektronendichte | |
| $\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max} / \text{e } \text{\AA}^{-3}$ | -0.83, 0.82 |
| Verfeinerungsprogramm | JANA2000, full matrix, F^2 |
| Gewichtungsschema | $w = 1 / (\sigma^2(F_o) + (I_f * F_o)^2), I_f = 0.03$ |

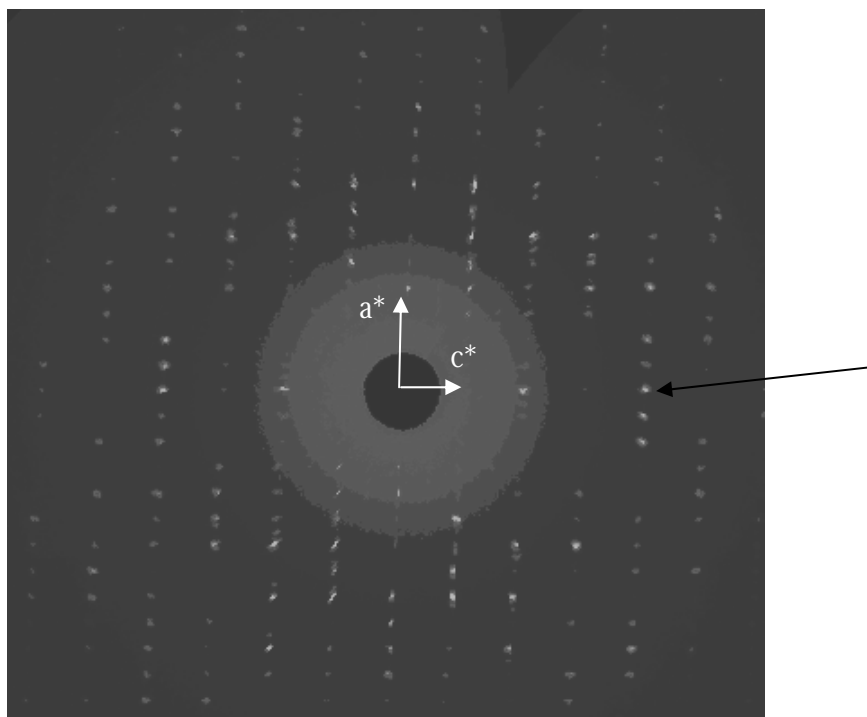


Abb. 4.2: Simulation einer Präzessionsaufnahme der $h0l$ -Schicht von Cu_3AsSe_3 . In jeder 4. Schicht entlang c^* fallen die Reflexe der beiden Individuen übereinander (Pfeil).

Aufgrund der besonderen Achsverhältnisse des reziproken Gitters von Cu_3AsSe_3 waren die gemessenen Kristalle auf eine besondere Weise miteinander verwachsen. In jeder vierten Schicht entlang c^* fallen die Reflexe der beiden Individuen übereinander, Abbildung 4.2 zeigt eine aus der Einkristallmessung berechneten Präzessionsplot. Bei dem vermessenen Kristall handelt sich um einen partiellen Meroeder vom Index 4. Bei der Integration der Daten wurden die Reflexe des zweiten Individuums nicht erfasst. Die überlagerten Reflexe hkl mit $l = 4n$ wurden in der Strukturverfeinerung ausgeschlossen. Dadurch ergab sich wiederum eine signifikante Verbesserung der R-Werte. Die Atomkoordinaten sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.2 und 4.3 aufgelistet. Es finden sich insgesamt vier Arsen-, acht Selen- und sieben Kupferlagen.

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten von Cu₃AsSe₃

| Atom | Wykoff- position | x/a | y/b | z/c | U_{iso} in Å ² |
|------|---------------------|------------|------------|------------|------------------------------------|
| As1 | 2e | 0.11661(6) | ¼ | 0.8848(1) | 0.0102(3) |
| As2 | 2e | 0.63263(6) | ¼ | 0.8615(1) | 0.0115(3) |
| As3 | 2e | 0.37659(6) | ¼ | 0.5962(1) | 0.0122(3) |
| As4 | 2e | 0.87335(6) | ¼ | 0.6868(1) | 0.0115(3) |
| Se1 | 2e | 0.00533(6) | ¼ | 0.1112(1) | 0.0111(3) |
| Se2 | 2e | 0.54498(6) | ¼ | 0.1483(1) | 0.0122(3) |
| Se3 | 2e | 0.25037(6) | ¼ | 0.3742(1) | 0.0118(3) |
| Se4 | 2e | 0.77611(6) | ¼ | 0.3913(1) | 0.0137(3) |
| Se5 | 4f | 0.07771(4) | 0.07401(6) | 0.66227(9) | 0.0111(2) |
| Se6 | 4f | 0.56835(4) | 0.07631(6) | 0.66928(9) | 0.0113(2) |
| Se7 | 4f | 0.17521(4) | 0.56262(6) | 0.1457(1) | 0.0122(2) |
| Se8 | 4f | 0.66609(5) | 0.58128(6) | 0.1800(1) | 0.0128(2) |
| Cu1 | 2e | 0.09114(9) | ¼ | 0.41900(2) | 0.0245(4) |
| Cu3 | 2e | 0.26718(9) | ¼ | 0.0244(2) | 0.0264(4) |
| Cu5 | 2e | 0.04642(6) | 0.03700(9) | 0.2323(2) | 0.0257(3) |
| Cu6 | 2e | 0.8174(2) | 0.0707(3) | 0.2103(2) | 0.0620(6) |
| Cu7 | 2e | 0.29991(6) | 0.03714(9) | 0.2940(1) | 0.0205(3) |
| Cu8 | 2e | 0.64704(6) | 0.11298(9) | 0.3772(1) | 0.0241(3) |
| Cu9 | 2e | 0.43498(6) | 0.0946(1) | 0.0894(1) | 0.0243(3) |

Tabelle 4.3: Anisotrope Auslenkungsparameter von Cu₃AsSe₃ in Å²

| Atom | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| As1 | 0.0079(4) | 0.0099(5) | 0.0124(4) | 0 | -0.0023(3) | 0 |
| As2 | 0.0071(4) | 0.0113(5) | 0.0161(5) | 0 | 0.0001(3) | 0 |
| As3 | 0.0083(4) | 0.0136(5) | 0.0146(5) | 0 | 0.0007(3) | 0 |
| As4 | 0.0070(4) | 0.0097(5) | 0.0180(5) | 0 | 0.0014(3) | 0 |
| Se1 | 0.0091(4) | 0.0111(5) | 0.0130(5) | 0 | -0.0012(3) | 0 |
| Se2 | 0.0105(4) | 0.0147(5) | 0.0113(4) | 0 | -0.0007(3) | 0 |
| Se3 | 0.0106(4) | 0.0123(5) | 0.0124(4) | 0 | -0.0006(3) | 0 |
| Se4 | 0.0140(5) | 0.0120(5) | 0.0148(5) | 0 | -0.0019(4) | 0 |
| Se5 | 0.0113(3) | 0.0098(3) | 0.0121(3) | -0.0009(2) | 0.0002(2) | 0.0002(2) |
| Se6 | 0.0100(3) | 0.0107(3) | 0.0131(3) | 0.0003(2) | -0.0001(2) | 0.0003(2) |
| Se7 | 0.0104(3) | 0.0096(3) | 0.0164(3) | 0.0002(2) | -0.0011(2) | -0.0013(2) |
| Se8 | 0.0153(4) | 0.0100(3) | 0.0130(3) | 0.0000(3) | 0.0000(3) | 0.0000(2) |
| Cu1 | 0.0329(8) | 0.0257(8) | 0.0143(6) | 0 | -0.0023(6) | 0 |
| Cu3 | 0.0233(7) | 0.0374(8) | 0.0191(7) | 0 | 0.0070(6) | 0 |
| Cu5 | 0.0164(5) | 0.0168(5) | 0.0445(6) | 0.0022(4) | 0.0081(4) | 0.0057(4) |
| Cu6 | 0.098(1) | 0.0537(9) | 0.0317(7) | 0.0552(9) | -0.0237(7) | -0.0192(6) |
| Cu7 | 0.0136(5) | 0.0165(5) | 0.0313(5) | 0.0021(4) | -0.0007(4) | -0.0027(4) |
| Cu8 | 0.0307(6) | 0.0214(5) | 0.0208(5) | -0.0030(4) | 0.0065(4) | -0.0003(4) |
| Cu9 | 0.0212(5) | 0.0283(5) | 0.0229(5) | -0.0101(4) | -0.0031(4) | 0.0071(4) |

Tabelle 4.3 (Fortsetzung)

Nichtharmonische Tensorelemente für Cu6:

| | | | | | | |
|-----|-----------|------------|------------|-----------|------------|-----------|
| Cu6 | C_{111} | C_{112} | C_{113} | C_{122} | C_{123} | C_{133} |
| | 0.0095(4) | 0.0079(3) | -0.0056(3) | 0.0067(3) | -0.0044(3) | 0.0024(5) |
| | C_{222} | C_{223} | | | | |
| | 0.0056(7) | -0.0036(5) | | | | |

In der Differenzfouriersynthese nach der Einführung von anisotropen Auslenkungsparametern zeigten sich hohe Restelextronendichten im Bereich von Cu6, weshalb zur Beschreibung dieses Atoms anharmonische Tensorelemente eingeführt wurden. Danach fielen die R-Werte auf die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte.

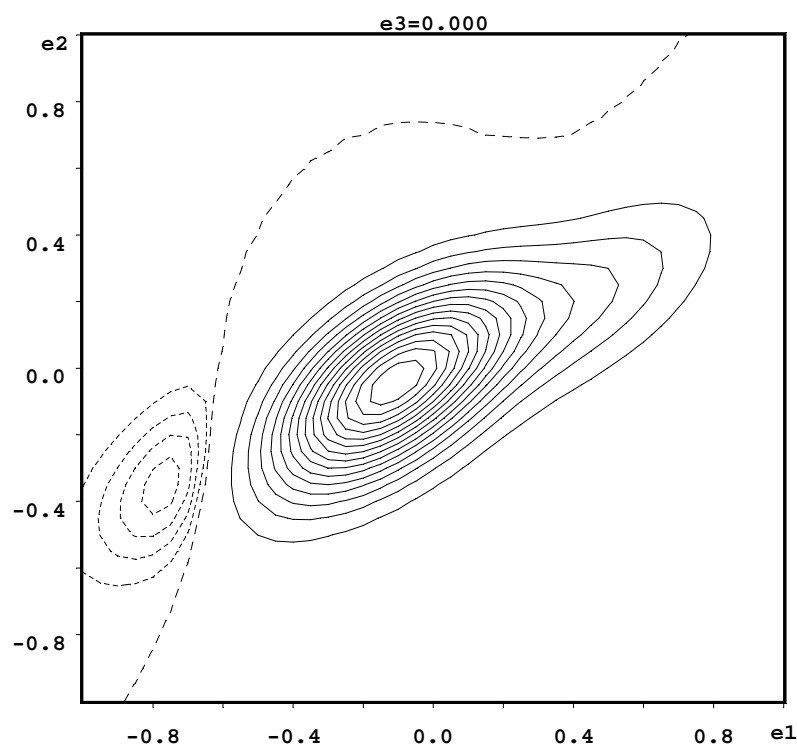


Abb. 4.3: p.d.f-Konturlinien für Cu6: Maximum 79.94 [\AA^{-3}]; Minimum -2.26 [\AA^{-3}] durchgezogene Linien (positiv) in Schritten von 10 [\AA^{-3}], gestrichelt (negativ) in Schritten von 0.5 [\AA^{-3}].

In Abbildung 4.3 ist ein p.d.f Konturplot für Cu6 gezeigt. Warum Cu6 ein so ausgeprägtes anharmonisches Verhalten zeigt ist unklar, die Abstände zu den nächsten benachbarten Kupferatomen beträgt $d(\text{Cu6-Cu}) = 2.99 \text{ \AA}$.

4.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Cu_3AsSe_3

Proben von Cu_3AsSe_3 zersetzten sich sehr schnell im Elektronenstrahl des Transmissionselektronenmikroskops. Als Zersetzungsprodukte ließen sich Cu_{2-x}Se und „ $\text{Cu}_{1-x}\text{AsSe}_2$ “ nachweisen. Letzteres zeigte im Beugungsbild das Muster dem von Takeuchi charakterisierten $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ [Takeuchi 1972] bzw. $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ [Kurz 1984]. In der Elementaranalyse zeigten außerdem große deutliche Unterschiede im Kupfergehalt, so dass die Formel $\text{Cu}_{1-x}\text{AsSe}_2$ den Sachverhalt am besten wiedergeben kann.

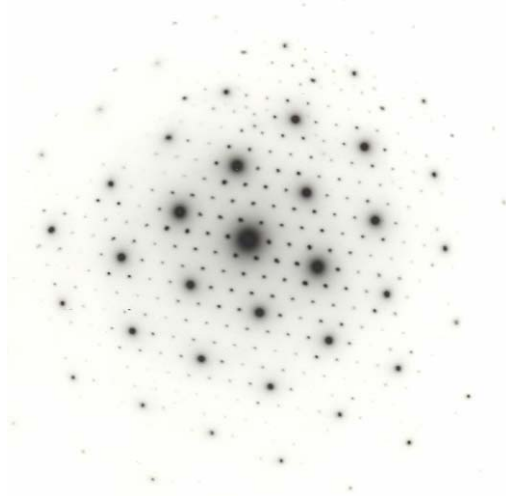


Abb. 4.4: Elektronenbeugungsbild eines der beiden Zersetzungsprodukte ($\text{Cu}_{1-x}\text{AsSe}_2$) von Cu_3AsSe_3 bei Elektronenbeschuss entlang $(0\ 0\ 1)^*$.

4.5 Strukturbeschreibung von Cu_3AsSe_3

In Abbildung 4.5 ist eine Projektion der Elementarzelle von Cu_3AsSe_3 auf die a-b-Ebene gezeigt. Zum Vergleich ist die Struktur von Cu_3SbSe_3 ebenfalls als Projektion auf die a-b-Ebene gezeigt, mit zwei Elementarzellen entlang der a-Achse [Pfitzner 1995].

Die Struktur von Cu_3AsSe_3 besitzt die für die Klasse der Sulphosalze typischen pseudo-tetraedrischen AsSe_3 -Einheiten mit $d(\text{As-Se}) = 2.382\text{-}2.454 \text{ \AA}$. Die Abstände sind vergleichbar mit den Werten die man im monoklinen As_2Se_3 mit $d(\text{As-Se}) = 2.389\text{-}2.451 \text{ \AA}$ findet [Kanishcheva 1983]. In Cu_3SbSe_3 sind die Abstände mit $d(\text{Sb-Se}) = 2.586\text{-}2.623 \text{ \AA}$ [Pfitzner 1995] erwartungsgemäß sehr viel größer. Die Kupferatome in Cu_3SbSe_3 sind durchweg tetraedrisch von Selenatomen koordiniert mit $d(\text{Cu-Se}) = 2.368\text{-}2.873 \text{ \AA}$, in Cu_3AsSe_3 dagegen finden sich unterschiedliche Koordinationen: trigonal mit $d(\text{Cu-Se}) = 2.363\text{-}2.448 \text{ \AA}$, und tetraedrisch mit $d(\text{Cu-Se}) = 2.348\text{-}2.858 \text{ \AA}$. Wie bei den bereits in der Literaturübersicht vorgestellten Verbindungen Cu_3BiS_3 , Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 bilden auch bei Cu_3AsSe_3 die Selenatome ein dreidimensionales Netzwerk aus spitzenverknüpften Oktaedern (s. Abb. 4.6). Die Verwandtschaft zu den bereits diskutierten Kupfersulfosalzen mit dem aufgefüllten Fe_3C -Typ ist offensichtlich.

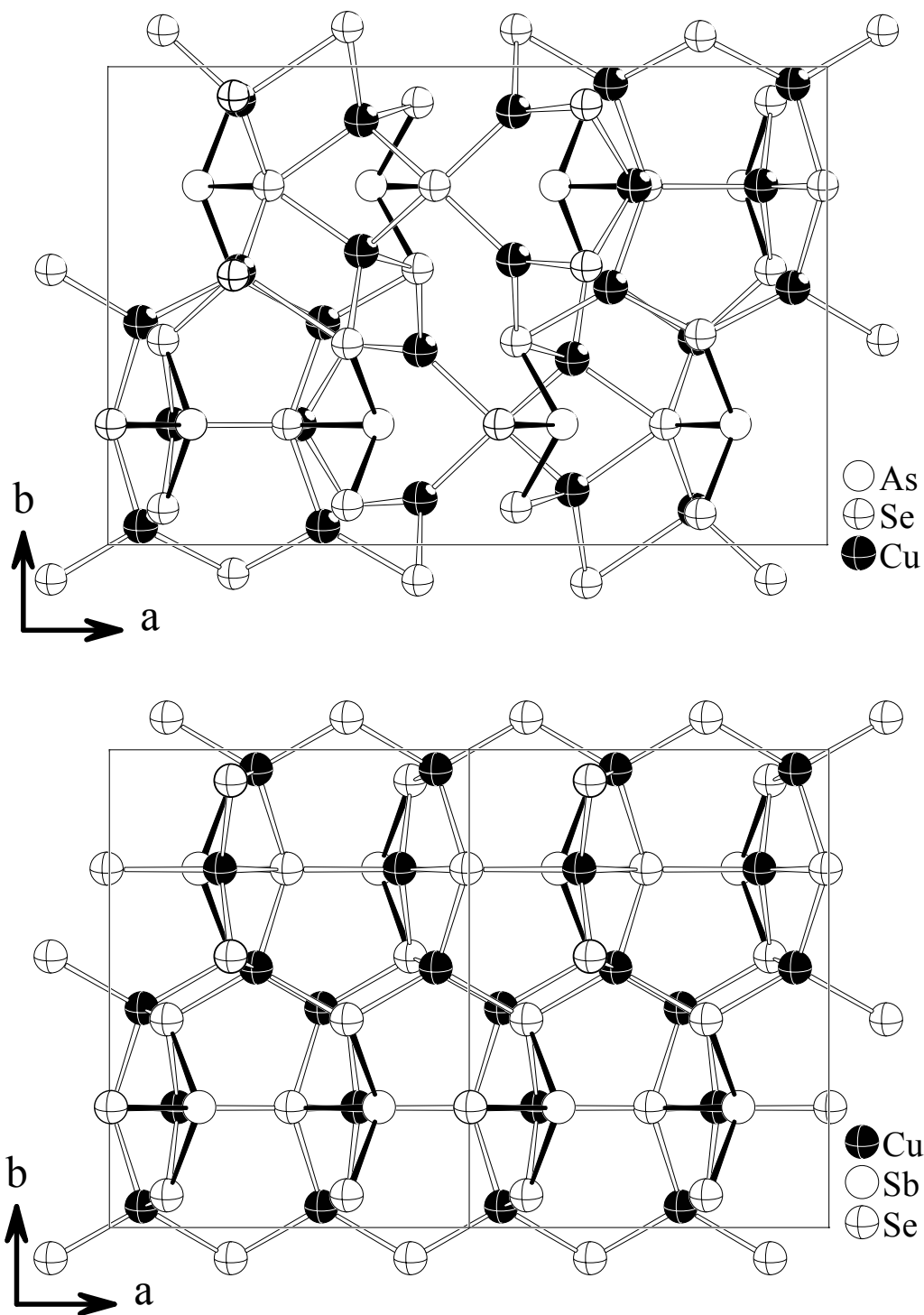


Abb. 4.5: Projektion der Struktur von Cu_3AsSe_3 in die a - b -Ebene (oben) und Cu_3SbSe_3 (unten) [Pfitzner 1995]. Arsen/Antimon-Selen-Bindungen weiße Striche, Kupfer-Selen-Bindungen schwarze Striche.

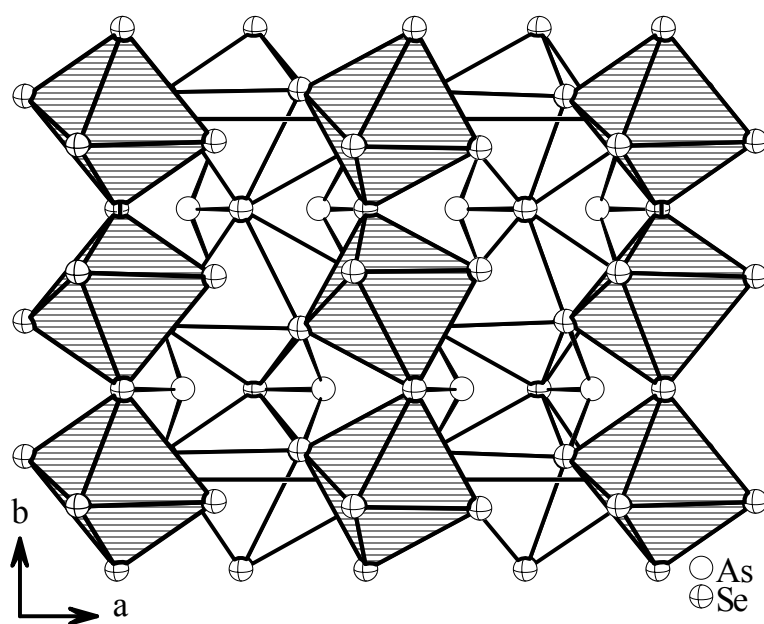


Abb. 4.6: Anordnung der Oktaeder in Cu_3AsSe_3 : Oktaedertyp 1 weiß; Oktaedertyp 2+3 schraffiert, siehe auch nachfolgende Abbildung.

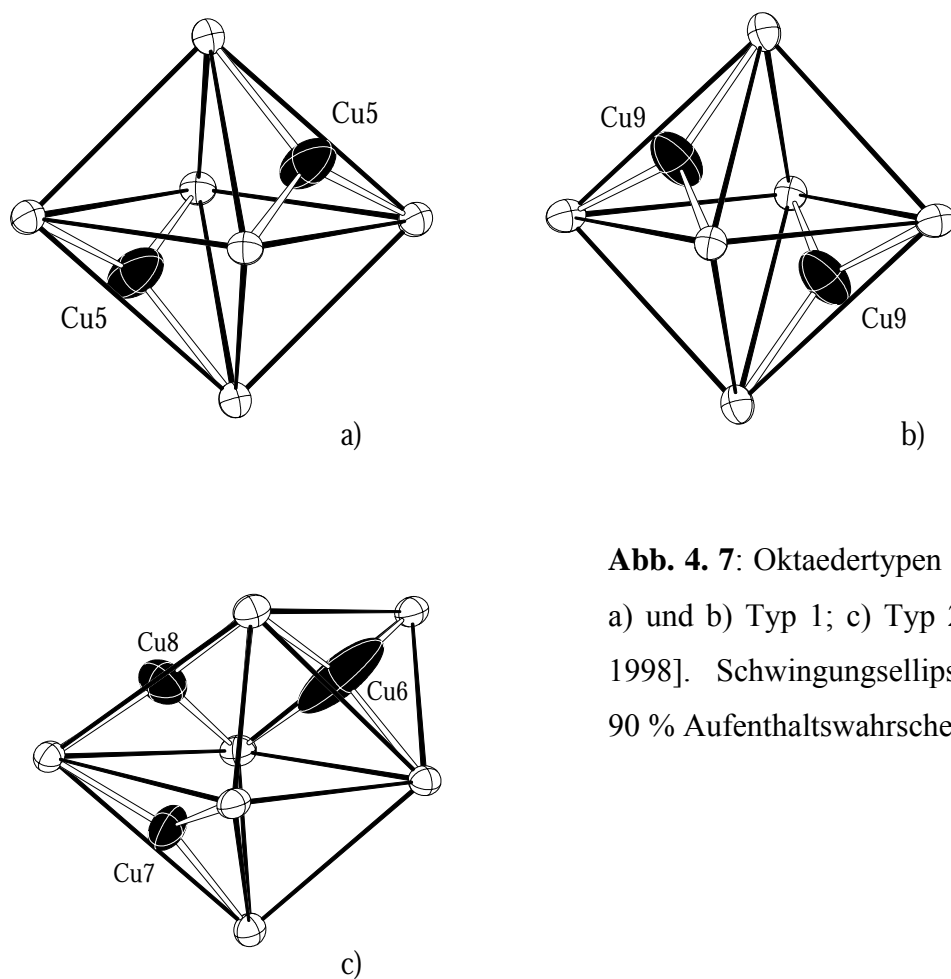


Abb. 4. 7: Oktaedertypen in Cu_3AsSe_3 :
a) und b) Typ 1; c) Typ 2+3 [Pfitzner 1998]. Schwingungsellipsoide zeigen 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Während in Cu_3SbSe_3 nur Oktaeder vom Typ 1, d. h. zwei gegenüber liegende Flächen des Oktaeders sind mit Kupferatomen besetzt [Pfitzner 1998] vorkommen, sind in Cu_3AsSe_3 noch Oktaeder vorhanden, die eine Mischform aus Typ 2 und 3 sind: die Flächen von Cu7 und Cu8 sind über eine gemeinsame Spitze verknüpft (Typ 2) sowie Cu6, das aus der Oktaederfläche hin zu einer tetraedrischen Koordination herausgerückt ist (vgl. Abbildung 4.7). Ein solcher Oktaedertyp taucht auch in Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [Pfitzner 2000] auf. Durch die regelmäßige Anordnung dieser beiden Oktaedertypen entlang $[1\ 0\ 0]$ lässt sich die Struktur von Cu_3AsSe_3 als eine zweifache Überstruktur bezogen auf Cu_3SbSe_3 auffassen, was sich auch in der gruppentheoretischen Verwandtschaft von $Pnma$ und $P2_1/m$ ausdrückt. Verfolgt man den Symmetrieabbau des SbSe_3^{3-} Gerüsts von Cu_3SbSe_3 hin zu Cu_3AsSe_3 , der in Abbildung 4.8 dargestellt ist, so stellt man fest, dass sich in diesem Teil der Struktur, der das Fe_3C -Gerüst darstellt, nur wenig ändert. Das ist im Einklang mit den Untersuchungen anderer Verbindungen, wie z. B. bei in der Literaturübersicht dargestellten Phasenübergängen von Cu_3SbS_3 .

Große Abweichungen zwischen den theoretischen und den aus der Strukturlösung gefundenen Atomlagen sind in der Kupferteilstruktur zu erkennen, dargestellt in Abbildung 4.9. Die spezielle Lage 4c in der Raumgruppe $Pnma$ spaltet sich beim Symmetrieabbau nach $P2_1/m$ und der anschließenden Verdopplung der a-Achse in vier unabhängige 2e-Lagen auf. Tatsächlich sind von diesen Lagen nur zwei voll (Cu1 und Cu3) besetzt, und somit ist die direkte Verwandtschaft zu Cu_3SbSe_3 nicht mehr gegeben. Dagegen finden sich die Kupferatome Cu5, Cu6, Cu7 und Cu8 auf den allgemeinen Lagen, die sich direkt aus der Cu_3SbSe_3 -Struktur ableiten lassen. Zusätzlich gibt es in Cu_3AsSe_3 eine allgemeine Kupferlage (Cu9), die sich nicht ableiten lässt, und wieder die direkte Verwandtschaft im Bezug auf die Kupferteilstruktur zu Cu_3SbSe_3 zerstört.

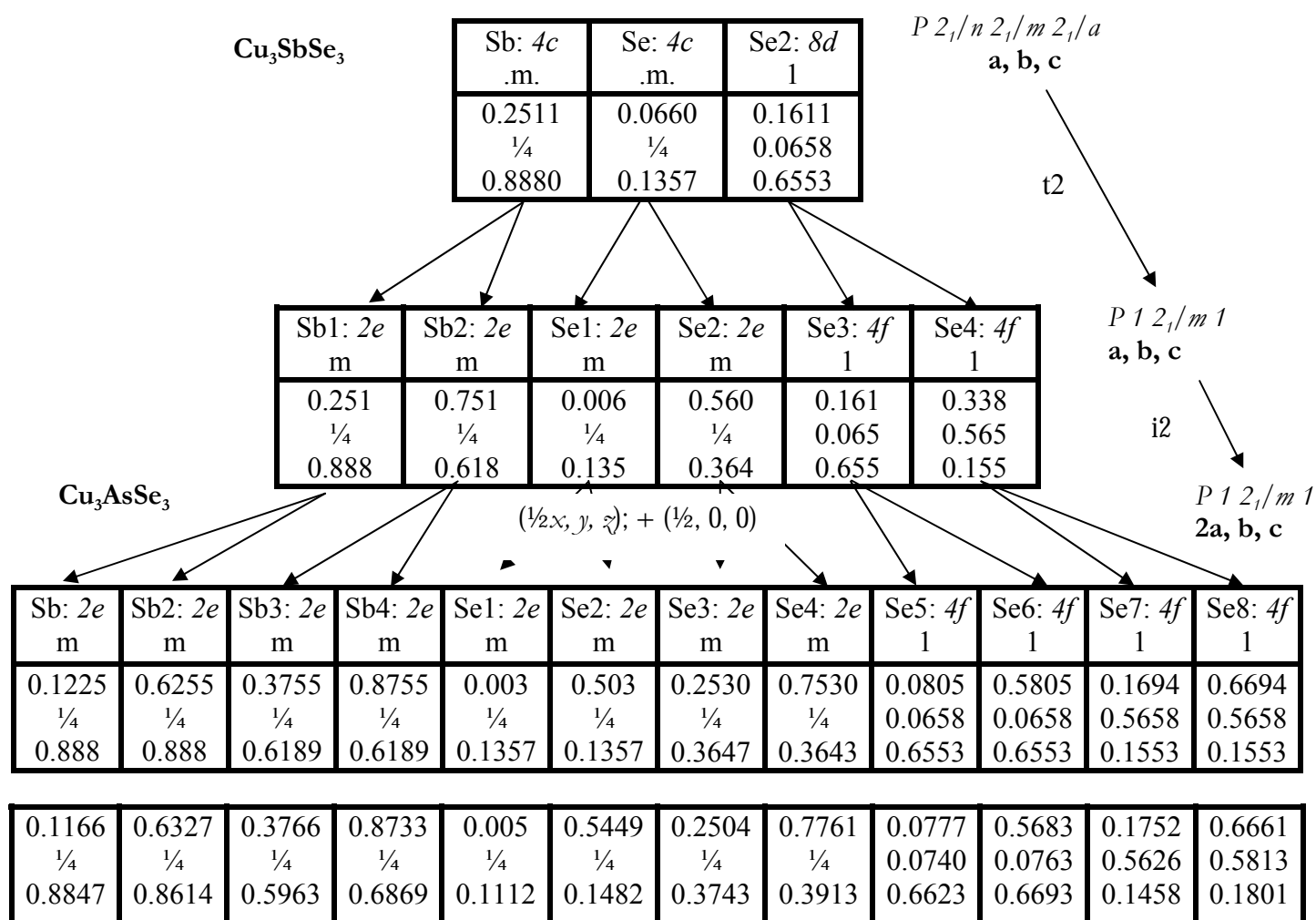


Abb. 4.8: Symmetriestammbaum für die AsSe_3^{3-} Teilstruktur. Die Lagen für Cu_3SbSe_3 sind aus [Pfitzner2 1994] entnommen, zum Vergleich sind die Atomlagen aus der Einkristallmessung von Cu_3AsSe_3 darunter aufgeführt.

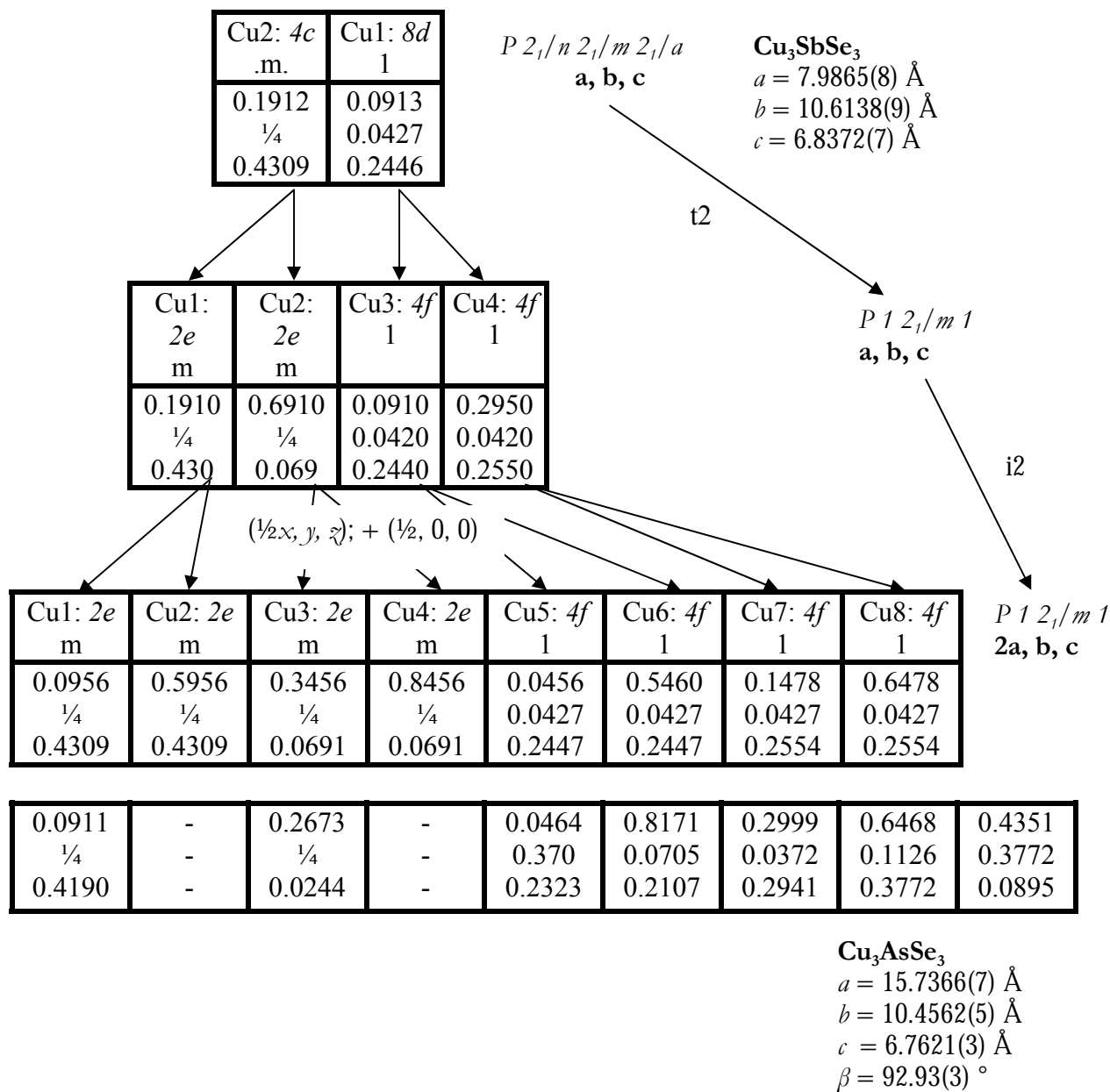


Abb.: 4.9: Symmetriestammbaum für die Kupferlagen von Cu₃AsSe₃, abgeleitet von Cu₃SbSe₃ [Pfitzner 1994].

Eine Besonderheit der Cu₃AsSe₃-Struktur, ist der Umstand, dass an einem Arsenatom neben seinen Selenatomen auch ein Kupferatom koordiniert ist, wie in Abbildung 4.10 gezeigt.

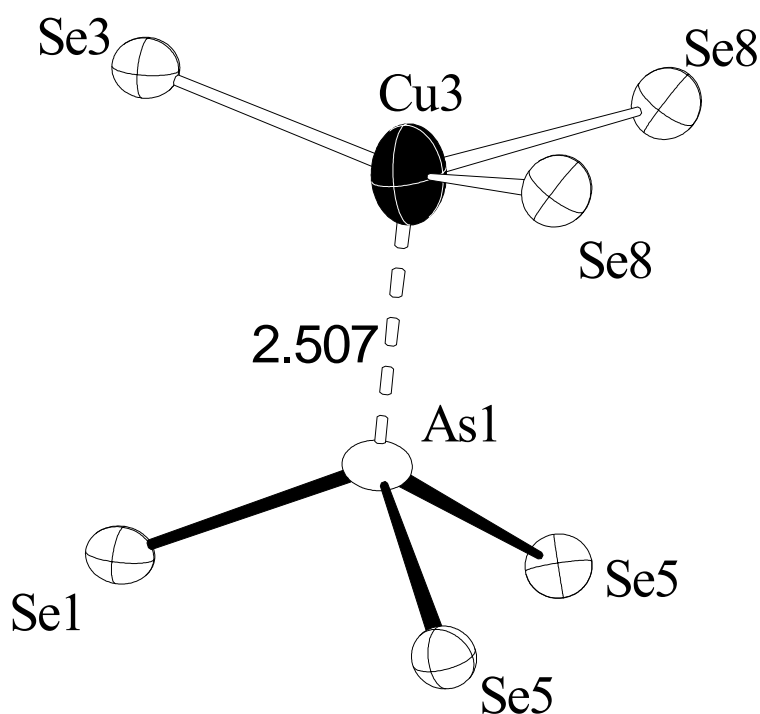


Abb. 4.10: Tetraedrisch koordiniertes Arsenatom in Cu_3AsSe_3 . Abstände in Å, Schwingungsellipsoide zeigen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dieses Phänomen wurde bei diesen Verbindungen nur im Fall von Cu_3SbS_3 bei Substitutionen auf den Pnicogen- oder Chalkogenpositionen beobachtet [Pfitzner 2000, Roduch 2001]. Dabei bilden sich Überstrukturen aus, die sich mit einer verdreifachten a-Achse, bezogen auf Cu_3SbS_3 , und der Koordination eines Kupferatoms an jedem dritten Pnicogenatom beschreiben lassen. In molekularen Systemen wie dem cubanähnlichen $(\text{CuI})_4((\text{AsC}_6\text{H}_5)_3)_4$ oder CuAsSe beträgt der Abstand $d(\text{As-Cu}) = 2.36 \text{ Å}$ [Bowmaker 1997, Whitfield 1981].

Solche Wechselwirkungen zwischen d^{10} und s^2 -Ionen, d. h. zwischen Ionen mit abgeschlossenen Schalen, sind Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. Insbesondere Gold neigt zu solchen Interaktionen, so dass man in diesem Zusammenhang auch von „Aurophilie“ spricht. Weitere Systeme sind Platinkomplexe des Thalliums [Gade 2001]. Die theoretische Behandlung solcher Spezies beruht auf der Annahme von dispersiven Kräften, die eine Ladungsverschiebung induzieren und somit eine schwache Coulomb-Wechselwirkung erlauben. Die Stärke solcher Bindungen liegt in der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die vorgestellte Struktur von Cu_3AsSe_3 lässt sich zwar in die Klasse der Sulphosalze einordnen, doch im Gegensatz zu homologen Systemen zeigen sich sehr deutliche

Unterschiede: die antimonhaltigen Verbindungen Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 sind strukturell sehr ähnlich (sie leiten sich vom aufgefüllten Fe_3C -Typ ab), Cu_3AsS_3 (Tennantittyp $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ mit Fehlstellen im Anionenteilgitter) und Cu_3AsSe_3 besitzen dagegen unterschiedliche Kristallstrukturen. Weiterhin ist die gruppentheoretische Verwandtschaft zu Cu_3SbSe_3 mit Blick auf die Kupferpositionen nicht immer gegeben. Insgesamt ist Vermutung, dass die Struktur von Cu_3AsSe_3 einen Bezug zu bekannten Strukturen der Sulfosalzen besitzen muss, bewiesen.

4.6 Bandstrukturechnungen an Cu_3AsSe_3

Um die Frage der elektronischen Struktur und die Bindungsverhältnisse in Cu_3AsSe_3 zu klären, wurden Bandstrukturechnungen durchgeführt. Aufgrund der schwierigen theoretischen Behandlung von abgeschlossenen Schalen, wie es bei Cu^+ der Fall ist, können die Ergebnisse allerdings nur einen Näherungscharakter besitzen. Weiterhin war für die große, niedrig symmetrische Zelle, die sehr hohe Zahl von Valenzelektronen (448 pro EZ) und die fast ähnlichen Koordinationsgeometrien ein großer Rechenaufwand nötig. Während für rein ionische, rein kovalente oder rein metallische Systeme sehr gute Basissätze verfügbar sind, so ist dies bei Systemen mit schwachen Wechselwirkungen nicht der Fall. Da in Cu_3AsSe_3 all diese Bindungstypen vorkommen und keine zuverlässigen Basissätze für Cu^+ existieren, war die Konvergenz der Rechnungen nur mit starken Restriktionen zu erreichen. Für die hier vorgestellten Bandstrukturechnungen wurde die LDA-Methode des Programmpakets CRYSTAL03 [Saunders 2003] verwendet. Rechnungen zu elektronischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften mit Hilfe von LDA-Methoden sind sehr weit verbreitet und allgemein akzeptiert.

Die Struktur von Cu_3AsSe_3 wurde aus isolierten geladenen AsSe_3^{3-} Einheiten und isolierten einwertigen Kupferionen beschrieben. Abbildung 4.11 zeigt die Bandstruktur von Cu_3AsSe_3 als Ergebnis der LDA-Rechnung.

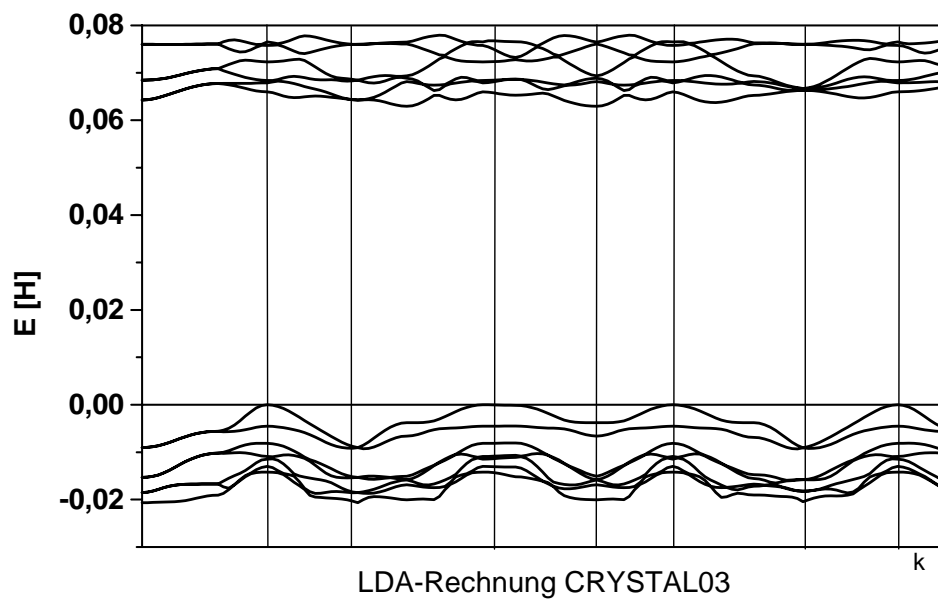


Abb. 4.11: Bandstruktur von Cu_3AsSe_3 (LDA).

Aus dieser Rechnung leitet sich eine Bandlücke von 1,5 eV ab, die mit dem grauen Aussehen der Proben übereinstimmt, und der Bandlücke des technologisch wichtigen $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ entspricht. Weitergehende Rechnungen, um die Bindungssituation in Cu_3AsSe_3 noch genauer zu beschreiben, waren wegen der fehlenden Konvergenz nicht möglich.

4.7 Substitutionsexperimente an Cu_3AsSe_3

Aufgrund der Tatsache, dass die Kristallsysteme der Strukturen von Cu_3AsSe_3 (monoklin), Cu_3SbSe_3 (orthorhombisch) und Cu_3AsS_3 (kubisch) sehr unterschiedlich sind, wurden Mischkristallreihen angefertigt, bei denen ein Ersatz auf den Plätzen der Pnicogenatome als auch Chalkogenatome erfolgte [Roduch 2001].

4.7.1 Das pseudobinäre System Cu_3AsSe_3 - Cu_3SbSe_3

4.7.1.1 Präparation

Zur Darstellung der Proben wurden die Elemente wie in Kapitel 2 beschrieben synthetisiert, die Temperatur für das Tempern betrug 450 °C, die Dauer 4 Wochen. Alle Proben sind grau sehr feinkristallin.

Der Ersatz des Antimons durch Arsen in Cu₃SbSe₃ wurde in Schritten von 10 mol% gemäß Cu₃As_xSb_{1-x}Se₃ durchgeführt.

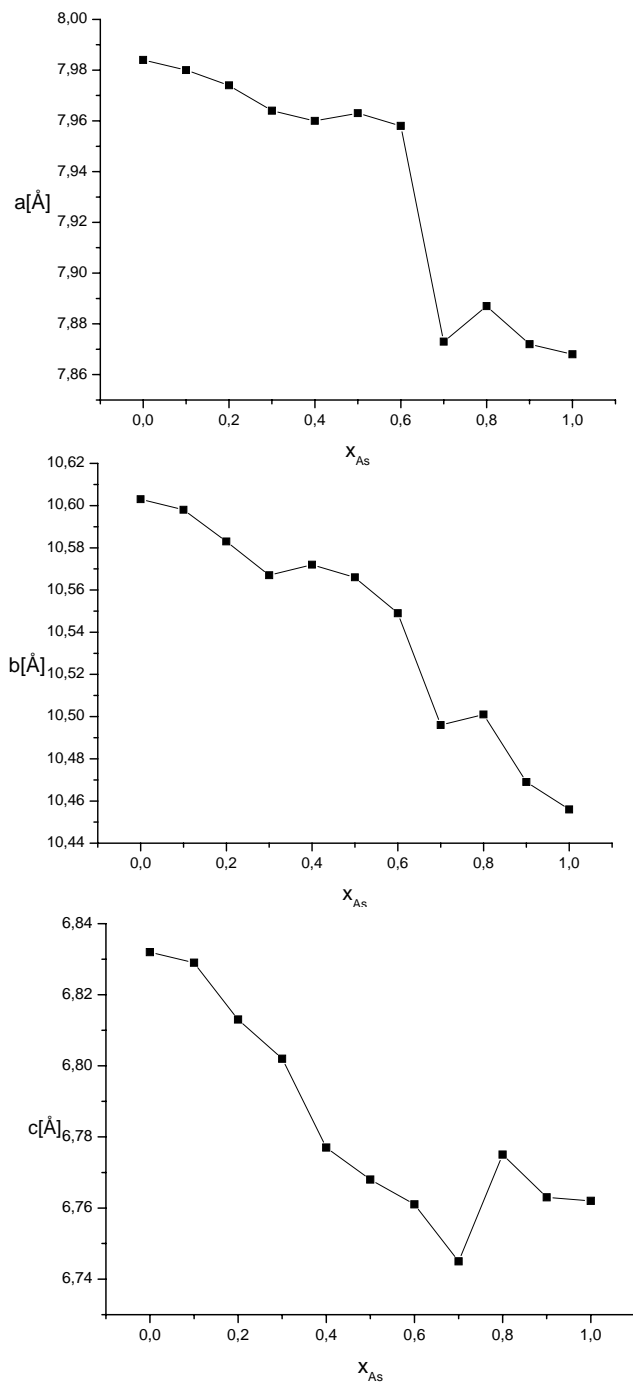
4.7.1.2 Ergebnisse aus Pulvermessungen

Die aus Pulvermessungen erhaltenen Gitterparameter sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Es zeigt sich, dass in der Mischkristallreihe Cu₃As_xSb_{1-x}Se₃ sehr unterschiedliche Werte für die a, b und c- Gitterkonstante resultieren, und sich Änderungen in der Symmetrie ergeben.

Tabelle 4.4: Gitterparameter der Mischkristallreihe Cu₃As_xSb_{1-x}Se₃

| x _{As} | a [Å] | b[Å] | c[Å] | β [°] | V[Å ³] | RG |
|-----------------|------------|------------|-----------|----------|--------------------|-------------------------|
| 0.0 | 7.984(6) | 10.603(8) | 6.832(3) | 90 | 578.41(4) | <i>Pnma</i> |
| 0.1 | 7.980(9) | 10.598(1) | 6.829(8) | 90 | 577.55(8) | <i>Pnma</i> |
| 0.2 | 7.974(4) | 10.583(4) | 6.813(3) | 90 | 575.00(3) | <i>Pnma</i> |
| 0.3 | 7.964(7) | 10.567(9) | 6.802(6) | 90 | 572.48(69) | <i>Pnma</i> |
| 0.4 | 23.882(7) | 10.572(3) | 6.777(2) | 90 | 1700.8(3) | <i>Pnma</i> |
| 0.5 | 23.890(5) | 10.566(1) | 6.768(9) | 90 | 1708.6(6) | <i>Pnma</i> |
| 0.6 | 23.875(5) | 10.549(3) | 6.761(2) | 90 | 1702.9(6) | <i>Pnma</i> |
| 0.7 | 15.75(2) | 10.50(2) | 6.75(2) | 92.4(2) | 1113.8(6) | <i>P2₁/m</i> |
| 0.8 | 15.773(8) | 10.501(6) | 6.775(4) | 92.63(4) | 1120.8(15) | <i>P2₁/m</i> |
| 0.9 | 15.743(8) | 10.469(5) | 6.763(4) | 92.80(3) | 1113.2(15) | <i>P2₁/m</i> |
| 1.0 | 15.7366(7) | 10.4562(5) | 6.7621(3) | 92.93(2) | 1111.21(6) | <i>P2₁/m</i> |

Die Pulverdiffraktogramme lassen sich bis einschließlich zu der Zusammensetzung Cu₃As_{0.4}Sb_{0.7}Se₃ orthorhombisch indizieren, die Gitterparameter und die Volumina sind ähnlich denen von Cu₃SbSe₃. Ab Cu₃As_{0.4}Sb_{0.6}Se₃ tauchen in den Diffraktogrammen Überstrukturreflexe auf, die sich mit einer verdreifachten a-Achse bezogen auf Cu₃SbSe₃ indizieren lassen. Die Probe Cu₃As_{0.7}Sb_{0.3}Se₃ besteht neben Cu₃AsSe₃ noch aus mehreren Phasen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Proben mit höheren Arsengehalten, ab x_{As} = 0.8, kristallisieren monoklin mit ähnlichen Gitterkonstanten wie Cu₃AsSe₃. Bei der Verfeinerung der Gitterparameter wurden bis einschließlich x_{As} = 0.7 die Raumgruppe von Cu₃SbSe₃ (*Pnma*) verwendet, für monoklinen Proben die Raumgruppe *P2₁/m* (Cu₃AsSe₃).



In Abbildung 4.12 ist der Verlauf der a , b , und c -Achse mit steigendem Arsengehalt aufgetragen. Dabei wurden die Gitterparameter auf den Zellinhalt von Cu_3SbSe_3 mit $Z = 4$ normiert. In allen drei Achsparametern lässt sich eine Abnahme mit zunehmendem Arsengehalt bestätigen sowie eine deutliche Abweichung von einem linearen Verhalten. Der Verlauf der Abnahme ist sehr unterschiedlich: die a - und b -Kurven besitzen einen deutlichen Knick bei $x = 0,4$ bzw. $x = 0,3$, also gerade in dem Bereich, in dem sich die Diffraktogramme mit den verdreifachten a -Achsen indizieren lassen. Der Verlauf der c -Achse jedoch fällt bis zur Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Se}_3$ und macht dann einen deutlichen Sprung bei $x = 0,7$. Es ist also kein kontinuierlicher Verlauf bei allen Achsen erkennbar.

Abb. 4.12: Verlauf der a -, b -, und c -Achsen in $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_3$.

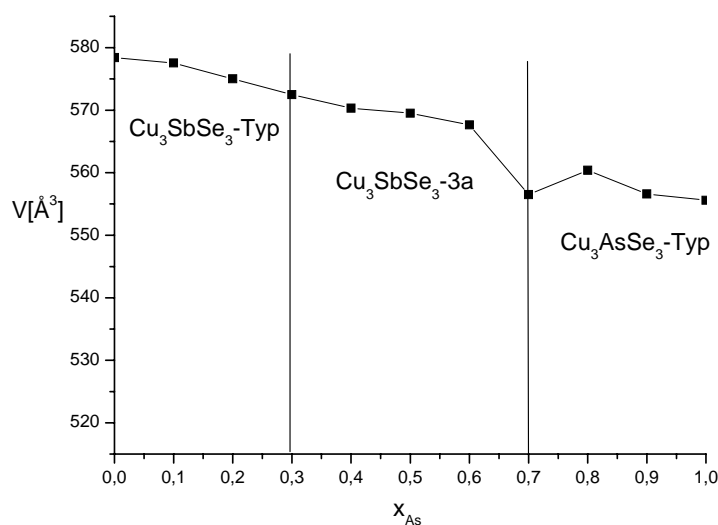


Abb. 4. 13: Verlauf der Zellvolumina in $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_3$. Die Volumina sind auf $Z = 4$ normiert.

Das Zellvolumen hingegen zeigt eine stetige, fast lineare Abnahme mit zunehmendem x_{As} . Nur bei $x = 0.7$ existiert ein Knick, der die Mischungslücke beschreibt. Insgesamt zeigt sich über den gesamten Bereich ein Vegardsches Verhalten.

Das System $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_3$ lässt sich in drei Bereiche einteilen: für $0 < x_{\text{As}} < 0.3$ sind die Strukturen isotyp zu Cu_3SbSe_3 ; für $0.4 < x_{\text{As}} < 0.6$ taucht eine orthorhombische Überstruktur von Cu_3SbSe_3 auf, die in Abbildung 4.13 als Cu_3SbSe_3 -3a bezeichnet ist. Solche Überstrukturen ergeben sich auch im System Cu_3SbSe_3 - Cu_3SbS_3 allerdings auf der schwefelreichen Seite bis zur Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbSe}_{2.1}\text{S}_{0.9}$ [Pfitzner 2000].

4.7.1.3 Die Struktur von Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

Aus der Probe Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ konnte ein Einkristall gewonnen werden. Im Röntgenbeugungsexperiment zeigte sich, dass es sich wie bei Cu₃AsSe₃ um einen partiellen Meroder vom Index 4 handelte (s. dort). Bei der Verfeinerung wurden deshalb die Reflexe mit $l = 4n$ nicht berücksichtigt. Als Startwerte wurden die Atomlagen von Cu₃AsSe₃ eingesetzt. In den Tabellen 4.5 sind die Meßbedingungen aufgelistet, die aus der Strukturverfeinerung erhaltenen Atomlagen und Auslenkungsparameter sind in den Tabelle 4.6 und 4.7 enthalten.

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten von Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃.

| | |
|--|---|
| Verbindung | Cu ₃ As _{0.9} Sb _{0.1} Se ₃ |
| Molare Masse / g x mol ⁻¹ | 509.37 |
| Kristallgröße / mm ³ | 0.01 x 0.02 x 0.01 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /m (No. 11) |
| Gitterparameter / Å | $a = 15.8390(7)$ $b = 10.5185(5)$ $c = 6.7956(3)$ $\beta = 92.81^\circ$ |
| Zellvolumen / Å ³ | 1130.8(1) |
| $\rho_{x\text{-ray}}$ / g cm ⁻³ | 5.983 |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ / cm ⁻¹ | 389.84 |
| Diffraktometer | STOE-IPDS I |
| Temperatur | 25 °C |
| Gem. Datenbereich | $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-23 \leq h \leq 23$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 9$ |
| gemessene Reflexe, R _{int} | 13430, 0.0793 |
| symmetrieunabhängig | 3949 |
| davon mit ($I > 2\sigma(I)$) | 2681 |
| Zahl der Parameter | 152 (nichtharmonische Verfeinerung) |
| R ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe) | 0.0456, 0.0456 |
| wR($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe) | 0.1259, 0.1259 |
| GooF | 0.99 |
| Extinktionskoeffizient | 0.21(4) |
| Restelektronendichte | |
| $\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | -2.29, +1.81 |
| Verfeinerungsprogramm | JANA2000, volle Matrix, F^2 |
| Gewichtungsschema | $w = 1/(\sigma^2(F_o) + (I_f * F_o)^2)$, $I_f = 0.03$ |

Tabelle 4.6: Atomkoordinaten von Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

| Atom | Wykoff- position | s.o.f | x/a | y/b | z/a | U_{iso} in Å ² |
|------|---------------------|-------|------------|-----------|-----------|------------------------------------|
| As1 | 0.88(1) | | 0.1177(1) | ¼ | 0.8858(2) | 0.0208(5) |
| Sb1 | 0.12(1) | | 0.1177 | ¼ | 0.8858 | 0.0208(5) |
| As2 | 0.86(2) | | 0.6343(1) | ¼ | 0.8629(2) | 0.0230(5) |
| Sb2 | 0.14(2) | | 0.6343 | ¼ | 0.8629 | 0.0230(5) |
| As3 | 0.84(1) | | 0.3781(1) | ¼ | 0.5939(3) | 0.0256(5) |
| Sb3 | 0.16(1) | | 0.3781 | ¼ | 0.5939 | 0.0256(5) |
| As4 | 0.84(1) | | 0.8748(1) | ¼ | 0.6821(3) | 0.0248(5) |
| Sb4 | 0.16(1) | | 0.8748 | ¼ | 0.6821 | 0.0248(5) |
| Se1 | | | 0.0047(1) | ¼ | 0.1130(3) | 0.0232(4) |
| Se2 | | | 0.5440(1) | ¼ | 0.1502(2) | 0.0231(4) |
| Se3 | | | 0.2450(1) | ¼ | 0.3745(3) | 0.0234(4) |
| Se4 | | | 0.7752(1) | ¼ | 0.3886(3) | 0.0244(4) |
| Se5 | | | 0.07834(8) | 0.0730(1) | 0.6619(2) | 0.0222(3) |
| Se6 | | | 0.56897(8) | 0.0756(1) | 0.6695(2) | 0.0227(3) |
| Se7 | | | 0.17466(8) | 0.5617(1) | 0.1471(2) | 0.0233(3) |
| Se8 | | | 0.66591(8) | 0.5812(1) | 0.1789(2) | 0.0237(3) |
| Cu1 | | | 0.0909(2) | ¼ | 0.4204(4) | 0.0371(8) |
| Cu3 | | | 0.2686(2) | ¼ | 0.0259(4) | 0.0386(8) |
| Cu5 | | | 0.0461(1) | 0.0378(2) | 0.2338(3) | 0.0370(5) |
| Cu6 | | | 0.8155(5) | 0.0685(4) | 0.2099(5) | 0.072(1) |
| Cu7 | | | 0.2994(1) | 0.0376(2) | 0.2947(3) | 0.0315(5) |
| Cu8 | | | 0.6467(1) | 0.1132(2) | 0.3763(3) | 0.0358(5) |
| Cu9 | | | 0.4346(1) | 0.0952(2) | 0.0900(3) | 0.0360(5) |

Tabelle 4.7: Anisotrope Auslenkungsparameter von Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ in Å²

| Atom | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-----------|-----------|------------|------------|-------------|------------|
| As1 | 0.0246(8) | 0.0159(8) | 0.0215(8) | 0 | -0.0038(5) | 0 |
| As2 | 0.0249(9) | 0.0181(9) | 0.0256(9) | 0 | -0.0025(5) | 0 |
| As3 | 0.0278(9) | 0.0226(9) | 0.0260(9) | 0 | -0.0031(5) | 0 |
| As4 | 0.0263(9) | 0.0185(9) | 0.0294(10) | 0 | -0.0017(5) | 0 |
| Se1 | 0.0262(7) | 0.0186(7) | 0.0244(7) | 0 | -0.0034(5) | 0 |
| Se2 | 0.0276(7) | 0.0210(8) | 0.0204(7) | 0 | -0.0029(5) | 0 |
| Se3 | 0.0273(7) | 0.0191(7) | 0.0236(7) | 0 | -0.0014(5) | 0 |
| Se4 | 0.0290(8) | 0.0197(7) | 0.0240(7) | 0 | -0.0046(6) | 0 |
| Se5 | 0.0266(5) | 0.0185(5) | 0.0213(5) | -0.0010(4) | -0.0015(4) | 0.0017(4) |
| Se6 | 0.0267(5) | 0.0183(5) | 0.0229(5) | 0.0011(4) | -0.0015(4) | 0.0015(4) |
| Se7 | 0.0268(5) | 0.0175(5) | 0.0252(5) | 0.0004(4) | -0.0032(4) | -0.0008(4) |
| Se8 | 0.0316(5) | 0.0176(5) | 0.0215(5) | -0.0010(4) | -0.0019(4) | 0.0003(4) |
| Cu1 | 0.052(2) | 0.033(1) | 0.025(1) | 0 | -0.0062(10) | 0 |
| Cu3 | 0.045(1) | 0.042(2) | 0.029(1) | 0 | 0.0066(10) | 0 |
| Cu5 | 0.0328(8) | 0.0227(8) | 0.056(1) | 0.0023(6) | 0.0055(7) | 0.0047(8) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| Cu6 | 0.109(3) | 0.063(2) | 0.043(1) | 0.0524(19) | -0.0260(14) | -0.0201(12) |
| Cu7 | 0.0306(7) | 0.0236(8) | 0.0397(9) | 0.0030(6) | -0.0035(6) | -0.0023(7) |
| Cu8 | 0.048(1) | 0.030(1) | 0.0290(8) | -0.0025(8) | 0.0039(7) | -0.0003(7) |
| Cu9 | 0.0391(9) | 0.037(1) | 0.0315(8) | -0.0108(8) | -0.0056(7) | 0.0055(7) |

Nichtharmonische Tensorelemente für Cu6:

| | | | | | |
|-----|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cu6 | C_{111} | C_{112} | C_{113} | C_{122} | C_{123} |
| | 0.0095(9) | 0.0067(7) | -0.0054(6) | 0.0040(6) | -0.0032(5) |

Aus der Einkristallmessung ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{As}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}_3$ was etwa der Einwaage entspricht. Im Vergleich zu Cu_3AsSe_3 weichen die Atomkoordinaten von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_3$ nur wenig ab. Für Cu6 wurden wieder Tensorelemente dritter Ordnung verwendet, wobei Elemente, deren Wert größer als die dreifache Standardabweichung, auf null fixiert wurden. Dies führte zu einer Reduktion der zu verfeinernden Parameter und zu einem günstigeren Reflex:Parameterverhältnis. Bei der Substitution des Arsens zeigt das Antimon keine Präferenz für eine bestimmte Lage, alle Pnicogenlagen zeigen im Rahmen der Standardabweichungen dieselben Besetzungsverhältnisse. Die Struktur von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_3$ ist also isotyp zu Cu_3AsSe_3 , der Einfluß des Antimons auf die Struktur ist gering.

4.7.1.4 Die Struktur von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$

Alle Proben von $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_3$ kristallisieren sehr schlecht, erst nach mehreren Wochen konnte ein Kristall der Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ gewonnen werden. Beim Präparieren mit Nadel und Pinzette zersprangen oft die kleinen Kristalle in sehr feine Splitter.

Die Messbedingungen für den Kristall sind in der nachfolgenden Tabelle gezeigt, die Strukturlösung und die nachfolgende Verfeinerung ergaben die in Tabelle 4.9 aufgelisteten Werte.

Im Röntgenbeugungsexperiment zeigten sich zwischen den starken Hauptreflexen auch jeweils zwei schwache Überstruktureffekte. Diese Reflexe konnten, wie bei den Pulvermessungen entsprechend, mit Hilfe einer verdreifachten a-Achse indiziert werden.

Die Verfeinerung des Strukturmodells ergab einen R-Wert von 16%. In der Differenzfouriersynthese zeigten sich anschließend sehr hohe Restelektronendichten bei den Selenatomen. Diese konnten wegen den physikalisch nicht sinnvollen Abständen ($d(\Delta\rho\text{-Se})$)

=0.12-0.74 Å) weder zu den Selenatomen noch zu anderen Atomsorten zugeordnet werden. Deswegen scheidet auch die Möglichkeit einer Besetzungsfehlordnung der Kupferatome, wie sie z. B. für isotype Überstrukturen im System Cu₃SbS₃-Cu₃SbSe₃ beobachtet wurde [Pfitzner 2000], aus. Für die Lagen der Atome Cu4 und Cu5 wurde ein Splitatommodell verwendet, die Summe der Besetzungsfaktoren wurde auf eins fixiert.

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten von Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃

| | |
|--|--|
| Verbindung | „Cu ₃ As _{0.16} Sb _{0.34} Se ₃ “ |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pnma</i> (No. 62) |
| Gitterparameter / Å | $a = 24.150(4)$ $b = 10.580(2)$ $c = 6.817(2)$ |
| Zellvolumen / Å ³ | 1741.82(60) |
| $\rho_{x\text{-ray}}$ / g/cm ³ | 6.097 |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ / cm ⁻¹ | 334.75 |
| Diffraktometer | STOE IPDS I |
| Temperatur | 25 °C |
| Gem. Datenbereich | $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-31 \leq h \leq 31$ $-13 \leq k \leq 13$ $-8 \leq l \leq 8$ |
| gemessene Reflexe, R_{int} | 16651, 0.0846 |
| symmetrieunabhängig | 2176 |
| davon mit ($I > 3\sigma(I)$) | 1546 |
| Zahl der Parameter | 126 |
| ($I > 3\sigma(I)$, alle Reflexe) | 0.0780, 0.0645 |
| wR($I > 3\sigma(I)$, alle Reflexe) | 0.1670, 0.1490 |
| Goof | 2.80 |
| Restelektronendichte | |
| $\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | -2.23, 9.01 |
| Verfeinerungsprogramm | JANA2000, full matrix, F^2 |
| Gewichtungsschema | $w = 1/(\sigma^2(F_o) + (I_f * F_o)^2)$, $I_f = 0.02$ |

Tabelle 4.9: Atomkoordinaten von Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃

| Atom | Wykoff- Position | s.of. | x/a | y/b | z/c | U_{iso} in Å ² |
|------|---------------------|---------|------------|------------|-----------|------------------------------------|
| Sb1 | 4c | 0.34(2) | 0.09098(7) | ¼ | 0.8573(3) | 0.0285(7) |
| As1 | 4c | 0.16 | 0.091 | ¼ | 0.8573 | 0.0285(7) |
| Sb2 | 4c | 0.32(2) | 0.42003(8) | ¼ | 0.9038(3) | 0.0297(7) |
| As2 | 4c | 0.18 | 0.42 | ¼ | 0.9038 | 0.0297(7) |
| Sb3 | 4c | 0.33(2) | 0.74950(7) | ¼ | 0.8749(3) | 0.0262(6) |
| As3 | 4c | 0.17 | 0.7495 | ¼ | 0.8749 | 0.0262(6) |
| Se1 | 4c | | 0.0257(1) | ¼ | 0.1483(4) | 0.0279(7) |
| Se2 | 4c | | 0.3315(1) | ¼ | 0.1073(4) | 0.0288(8) |
| Se3 | 4c | | 0.6780(1) | ¼ | 0.1460(4) | 0.0259(7) |
| Se4 | 8d | | 0.04867(6) | 0.0705 | 0.6642(3) | 0.0219(5) |
| Se5 | 8d | | 0.38815(6) | 0.0791 | 0.6664(3) | 0.0221(5) |
| Se6 | 8d | | 0.71882(6) | 0.0626 | 0.6779(3) | 0.0220(5) |
| Cu1 | 8d | | -0.0458(1) | 0.0970(3) | 0.0912(4) | 0.048(1) |
| Cu2 | 8d | | 0.1356(1) | -0.0383(3) | 0.6945(5) | 0.0404(8) |
| Cu3 | 4c | | 0.3502(2) | ¼ | 0.4508(7) | 0.062(2) |
| Cu4 | 8d | 0.72(1) | 0.5958 (2) | 0.3871(4) | 0.1391(5) | 0.038(1) |
| Cu5 | 8d | 0.44(4) | 0.7019(4) | 0.050(2) | 0.286(3) | 0.078(5) |
| Cu4' | 8d | 0.18 | 0.5354(6) | 0.453(1) | 0.236(3) | 0.085(6) |
| Cu5' | 8d | 0.56 | 0.715(1) | 0.079(2) | 0.326(2) | 0.114(7) |

Tabelle 4.10: Anisotrope Auslenkungsparameter von Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃ in Å²

| Atom | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Sb1 | 0.028(1) | 0.021(1) | 0.037(1) | 0 | -0.0023(7) | 0 |
| As1 | 0.028(1) | 0.021(1) | 0.037(1) | 0 | -0.0023(7) | 0 |
| Sb2 | 0.027(1) | 0.023(1) | 0.039(1) | 0 | 0.0010(8) | 0 |
| As2 | 0.027(1) | 0.023(1) | 0.039(1) | 0 | 0.0010(8) | 0 |
| Sb3 | 0.025(1) | 0.02(1) | 0.034(1) | 0 | -0.0034(7) | 0 |
| As3 | 0.025(1) | 0.02(1) | 0.034(1) | 0 | -0.0034(7) | 0 |
| Se1 | 0.033(1) | 0.028(1) | 0.023(1) | 0 | 0.0009(9) | 0 |
| Se2 | 0.038(1) | 0.021(1) | 0.028(1) | 0 | 0.002(1) | 0 |
| Se3 | 0.034(1) | 0.02(1) | 0.025(1) | 0 | 0.0053(9) | 0 |
| Se4 | 0.0253(7) | 0.0179(9) | 0.0226(8) | -0.0020(6) | -0.0009(6) | 0.0029(7) |
| Se5 | 0.0257(7) | 0.0174(9) | 0.0230(8) | 0.0015(6) | -0.0015(6) | 0.0004(7) |
| Se6 | 0.0224(7) | 0.0192(9) | 0.0244(8) | 0.0011(6) | 0.0011(6) | -0.0005(7) |
| Cu1 | 0.050(1) | 0.053(2) | 0.041(2) | -0.015(1) | -0.007(1) | 0.010(1) |
| Cu2 | 0.032(1) | 0.034(2) | 0.055(2) | 0.004(1) | 0.001(1) | -0.006(1) |
| Cu3 | 0.079(3) | 0.062(3) | 0.043(2) | 0 | -0.022(2) | 0 |
| Cu4 | 0.052(2) | 0.033(2) | 0.028(2) | 0.007(2) | -0.012(1) | -0.001(2) |
| Cu5 | 0.038(6) | 0.054(7) | 0.14(1) | 0.027(4) | 0.038(5) | 0.046(7) |
| Cu4' | 0.085(9) | 0.052(8) | 0.12(1) | -0.046(7) | -0.055(9) | 0.051(9) |
| Cu5' | 0.22(2) | 0.087(11) | 0.034(5) | 0.10(1) | 0.060(7) | 0.034(5) |

Die Restelektronendichten beeinflussen auch die röntgenographische Elementbestimmung. Nach den obigen Daten besitzt der Kristall die Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{As}_{0.14}\text{Sb}_{0.34}\text{Se}_3$, das Arsen/Antimonverhältnis weicht also deutlich von der Einwaage ab. Eine Erklärung für diese Diskrepanzen ist die wahrscheinlich geringe Qualität des Kristalls.

Deshalb soll im Folgenden nur ein Strukturvorschlag diskutiert werden, der allerdings isotyp mit bereits bekannten und besser charakterisierten Strukturen ist [Pfitzner 2000, Roduch 2001].

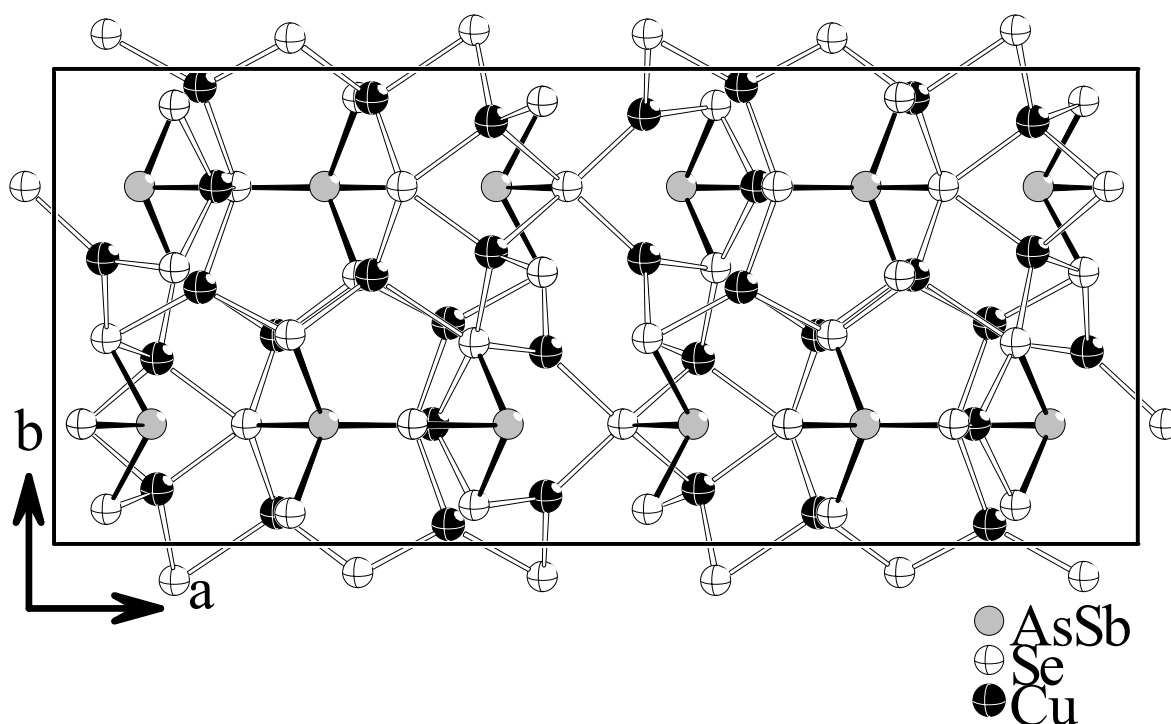


Abb. 4.14: Projektion des Strukturmodells von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ in die a - b -Ebene.

Das Strukturmodell von $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ enthält die bereits bekannten AsSe_3 -Einheiten mit $d(\text{As-Se}) = 2.50\text{-}2.54 \text{ \AA}$ die entlang $[1\ 0\ 0]$ angeordnet sind (s. Abbildung 4.14 ff.), und wieder ein dreidimensionales Netzwerk aus spitzenverknüpften Se_6 -Oktaedern bilden.

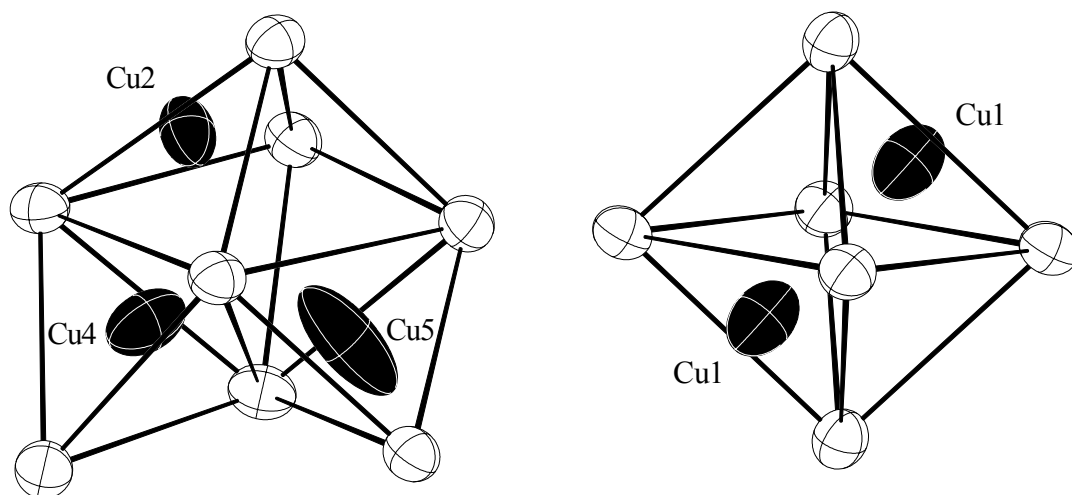


Abb. 4.15: Oktaedertypen in $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$. Links Typ 2+3, rechts Typ 1. Beide Oktaedertypen sind ebenfalls in Cu_3AsSe_3 zu finden.

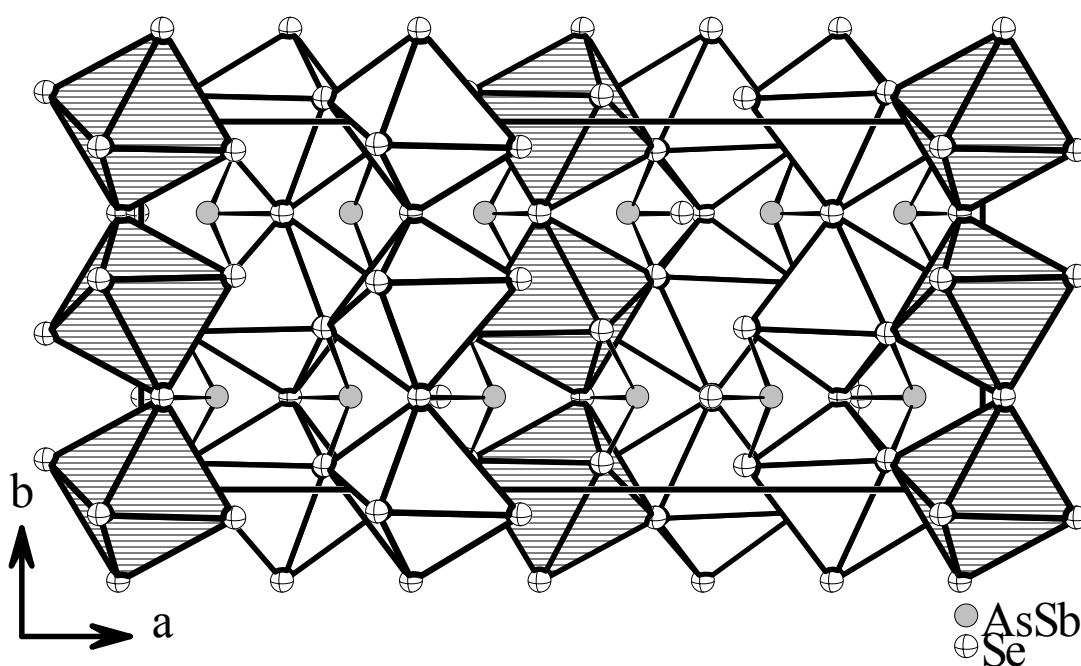


Abb. 4.16: Abfolge der Oktaedertypen entlang $[1\ 0\ 0]$ in $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$. Typ 1 Oktaeder schraffiert, Typ 2+3 weiß.

Wie bei den bereits diskutierten ternären Verbindungen leitet sich die Struktur wieder vom Fe_3C -Typ ab. Das Kupfer besitzt trigonale beziehungsweise tetraedrische Koordination von Selenatomen mit $d(\text{Cu-Se}) = 2.39\text{-}2.69\ \text{\AA}$. Cu1, Cu2, Cu4 und Cu5 besetzen in charakteristischer Weise die Fläche der Se_6 -Oktaeder, wie in Abbildung 4.11 gezeigt.

Interessanterweise sind diese Oktaedertypen auch schon in Cu_3AsSe_3 enthalten, und auch Cu5 besitzt ein sehr großes Schwingungsellipsoid (ähnlich Cu6 im Cu_3AsSe_3). Die verschiedenen Oktaedertypen sind in regelmäßiger Abfolge entlang $[1\ 0\ 0]$ angeordnet (vgl. Abb. 4.16) womit die dreifache Überstruktur beschrieben werden kann.

Eine weitere Beschreibung der Überstruktur ist die Koordination eines Kupferatoms an ein Pnicogenatom, ähnlich wie in Cu_3AsSe_3 . In $\text{Cu}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_3$ beträgt der Abstand $d(\text{As/Sb})\text{-Cu}$ 2.703 Å. Zur Interpretation dieses Strukturdetails kann man wieder von Wechselwirkungen zwischen geschlossenen Schalen ausgehen, die schon bei Cu_3AsSe_3 diskutiert wurden.

5 Untersuchungen an Cu_3BiS_3

Mizota et al. berichten über eine Phasenumwandlung von Cu_3BiS_3 bei -38 °C , die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen und thermischen Methoden detektiert wurde [Mizota 1998]. Bislang fehlen strukturelle Daten über diese Tieftemperaturphase, die sich nach den bisherigen Erfahrungen mit Phasenumwandlungen von Kupfersulfosalzen (Cu_3SbS_3) wieder auf einem unveränderten BiS_3^{3-} -Gerüst mit veränderter Kupferteilstruktur beruhen könnte.

5.1 Präparation

Proben von Cu_3BiS_3 wurden durch Aufschmelzen der Elemente, Mörsern und Tempern für mindestens 30 d bei 480 °C hergestellt. Das Reaktionsprodukt war ein graues, feinkristallines Pulver, das mit Hilfe von Pulver- und Einkristalldiffraktometrie sowie thermischer Analyse charakterisiert wurde.

5.2 Thermische Analyse

Abbildung 5.1 zeigt das Thermogramm einer Cu_3BiS_3 -Probe, bei hohen und bei tiefen Temperaturen aus dem DSC-Experiment. Die Onsettemperatur des Effekts bei hohen Temperaturen beträgt etwa 96 °C , der in der Literatur genannte Wert beträgt 118 °C [Makovicky 1983]. Da die Autoren den Wert aus Röntgenheizaufnahmen erhalten haben, kann man den großen Unterschied aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden befriedigend erklären. Beim Abkühlen der Probe zeigt sich ein sehr flacher Verlauf der Messkurve, beim anschließenden Erwärmen zeigt sich ein sehr ausgeprägter Peak, dessen Onsettemperatur bei etwa -37 °C liegt und sehr gut mit den oben zitierten Literaturwerten übereinstimmt.

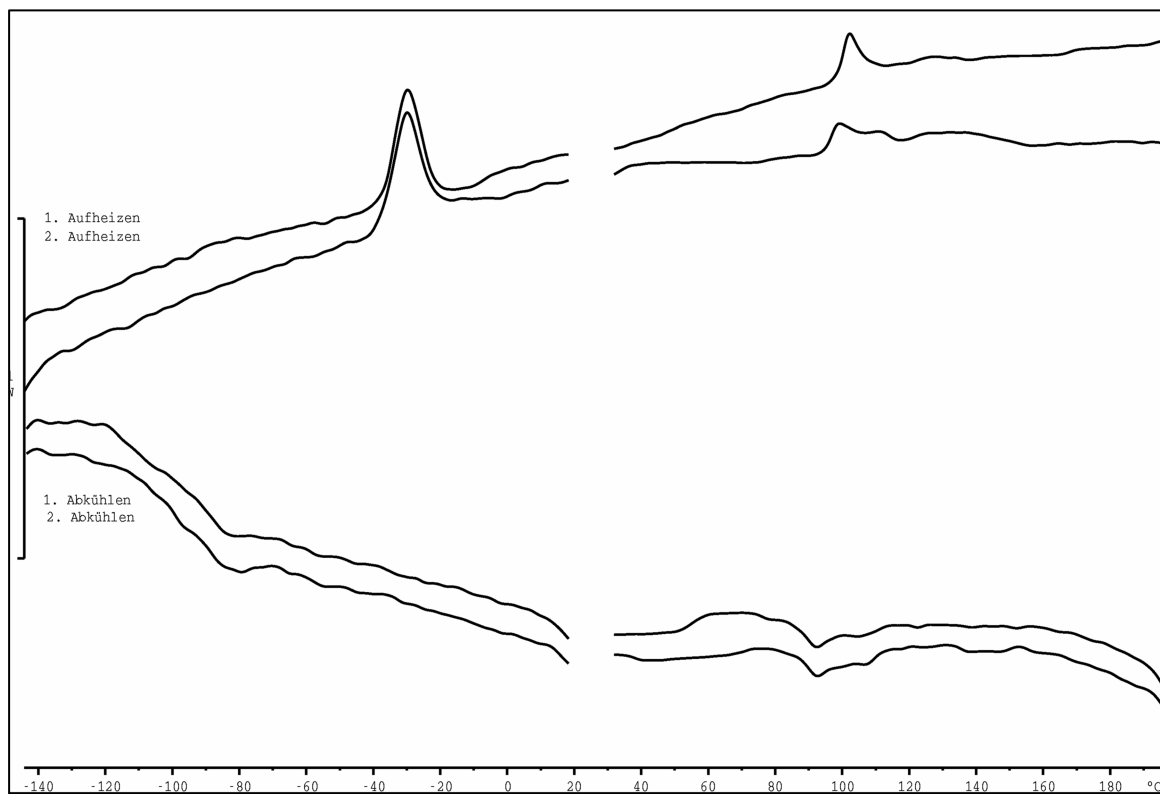


Abb. 5.1: DSC-Experiment von Cu_3BiS_3 .

Effekte, die auf das Vorhandensein von Fremdphasen hindeuten, konnten nicht detektiert werden. Die Phasenumwandlung ist eindeutig erster Ordnung und reversibel.

5.3 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie

Für die temperaturabhängige Messung wurde eine Cu_3BiS_3 -Probe mit feinerzeriebenen Markröhrchen im Verhältnis 1: 5 vermischt, und in ein Markröhrchen mit Durchmesser 0,1 mm gebracht. Die Probe wurde zunächst bei Raumtemperatur auf dem Pulverdiffraktometer gemessen, und anschließend auf -100 °C abgekühlt (s. auch Kapitel 2). Ein Vergleich der beiden erhaltenen Pulverdiffraktogramme zeigt die Abbildung 5.2.

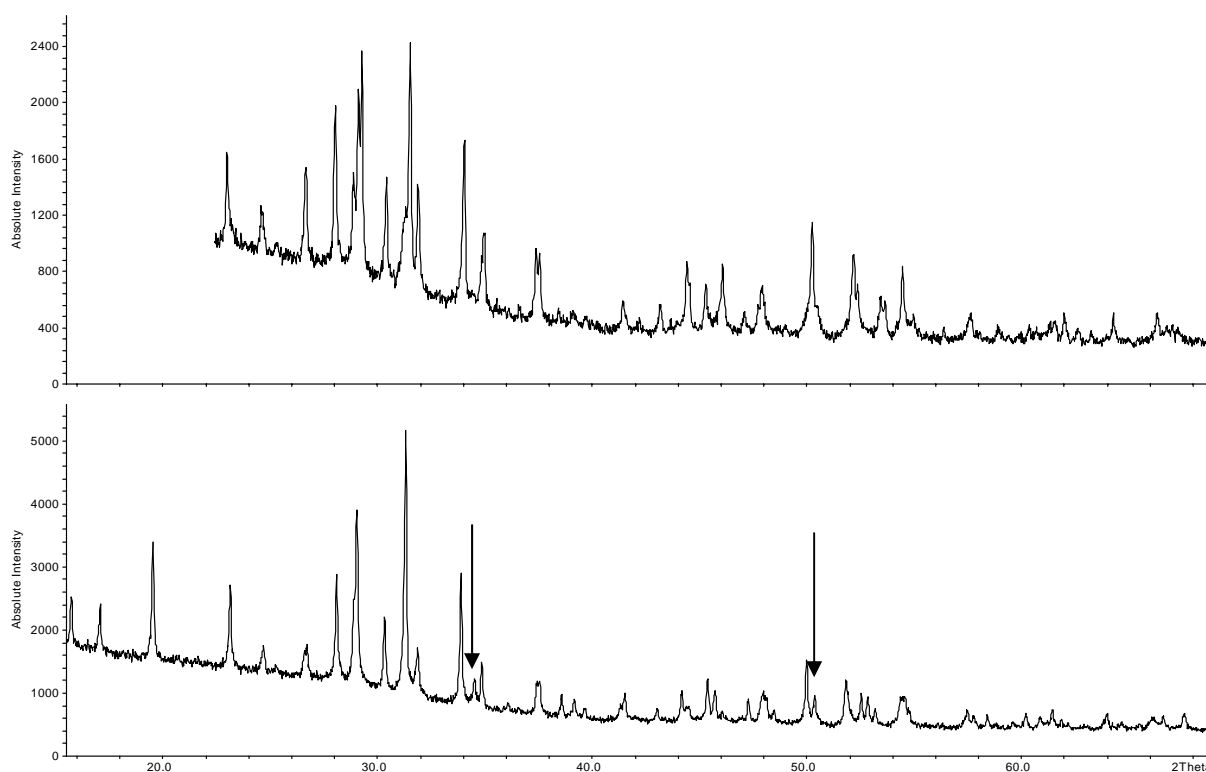


Abb. 5.2: Pulverdiffraktogramm von Cu_3BiS_3 bei -100 °C (oben) und bei Raumtemperatur (unten). Reflexe, die bei -100 °C nicht vorhanden sind, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Das RT-Diffraktogramm lässt sich mit den Gitterparametern $a = 7.690(2)\text{ Å}$, $b = 10.389(2)\text{ Å}$ und $c = 6.701(1)\text{ Å}$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ vollständig indizieren, was mit den Literaturwerten [Kocman1973] sehr gut übereinstimmt.

Das Pulverdiffraktogramm der Tieftemperaturmessung kann mit den orthorhombischen Gitterparametern $a = 7.729(1)\text{ Å}$, $b = 10.280(2)\text{ Å}$ und $c = 6.677(1)\text{ Å}$ ebenfalls vollständig indiziert werden. Diese Werte sind ähnlich denen der Raumtemperaturphase, allerdings deutet das Verschwinden von Reflexen auf eine Änderung der Symmetrie hin.

Das Diffraktogramm nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur entspricht der ersten Messung, was die Reversibilität der Phasenumwandlung belegt.

5.4 Temperaturabhängige Einkristallmessungen

Aus den Pulverproben von Cu_3BiS_3 konnte erst nach einer Temperdauer von sechs Monaten ein geeigneter Einkristall erhalten werden. Andere Möglichkeiten zur Einkristallzüchtung wie z. B. chemischer Transport oder Hydrothermalsynthese verliefen erfolglos. Auch die Kristallisation aus der Schmelze lieferte immer nur sehr kleine Kristalle, die für ein sinnvolles Experiment nicht geeignet waren.

Der Kristall wurde zunächst bei Raumtemperatur vermessen. Die aus der Strukturlösung und –verfeinerung erhaltenen Atomlagen sind in Tabell 5.1 gezeigt. Zum Vergleich sind die Literaturdaten [Kocman 1973] angegeben die zum besseren Vergleich um $+(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ verschoben wurden. Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der Werte. In den letzten Verfeinerungsschritten zeigte sich, dass es sich bei dem vermessenen Kristall um einen Inversionszwilling handelte. Nach der Einführung des Zwillingsgesetzes ergab sich ein Individuenverhältnis von 60:40.

Tabelle 5.1: Atomkoordinaten von Cu_3BiS_3 bei Raumtemperatur

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$ |
|------|------------|------------|------------|---------------------------------|
| Bi1 | 0.30278(5) | 0.24418(4) | 0.62854(5) | 0.02470(13) |
| (*) | 0.3028 | 0.24401 | 0.62860 | |
| S1 | 0.0540(4) | 0.2530(3) | 0.8912(4) | 0.0273(7) |
| (*) | 0.0542 | 0.2538 | 0.8908 | |
| S2 | 0.1806(4) | 0.0635(3) | 0.4073(4) | 0.0260(7) |
| (*) | 0.1823 | 0.0633 | 0.4078 | |
| S3 | 0.1782(4) | 0.4298(3) | 0.4133(4) | 0.0245(7) |
| (*) | 0.1786 | 0.4305 | 0.4138 | |
| Cu1 | 0.0571(2) | 0.4647(2) | 0.9744(3) | 0.0377(5) |
| (*) | 0.0500 | 0.4645 | 0.9737 | |
| Cu2 | 0.3513(3) | 0.4017(2) | 0.1380(3) | 0.0429(5) |
| (*) | 0.3518 | 0.1017 | 0.1376 | |
| Cu3 | 0.1893(4) | 0.1046(2) | 0.0779(3) | 0.0607(8) |
| (*) | 0.1904 | 0.1047 | 0.0779 | |

(*) Literaturdaten nach [Kocman 1973]. Transformation $+(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Tabelle 5. 2: Kristallographische Daten von Cu₃BiS₃ bei -130 °C.

| | |
|--|--|
| Verbindung | Cu ₃ BiS ₃ |
| Molare Masse / g x mol ⁻¹ | 495.80 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pnm2₁</i> No. 31 |
| Gitterparameter / Å | <i>a</i> = 7.7319(9) Å <i>b</i> = 10.3002(8) Å <i>c</i> = 6.6884(5) Å |
| Zellvolumen / Å ³ | 532.66(8) |
| ρ _{x-ray} / g/cm ³ | 6.15 |
| μ _{MoKα} / cm ⁻¹ | 481.22 |
| Diffraktometer | STOE IPDS I |
| Temperatur | -130 °C |
| Gem. Datenbereich | 2° ≤ 2θ ≤ 60° -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 7 |
| gemessene Reflexe, R _{int} | 4179, 0.0807 |
| symmetrieunabhängig | 1114 |
| davon mit (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)) | 1074 |
| Zahl der Parameter | 123 |
| (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0354, 0.0581 |
| wR(<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0354, 0.0851 |
| GooF | 1.28 |
| Restelektronendichte | |
| Δρ _{min} , Δρ _{max} | -1.58, 3.17 |
| Verfeinerungsprogramm | JANA2000, full matrix, <i>F</i> ² |
| Gewichtungsschema | w = 1 / (σ ² (<i>F</i> _o) + (<i>I</i> - <i>f</i> * <i>F</i> _o) ²), <i>I</i> - <i>f</i> = 0.02 |

Tabelle 5. 3: Atomkoordinaten von Cu₃BiS₃ bei -130 °C.

| Atom | Wykoff-position | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | <i>U</i> _{iso} in Å ² |
|------|-----------------|------------|------------|------------|---|
| Bi1 | 2 <i>a</i> | 0.30596(7) | ¼ | 0.6303 | 0.0137(2) |
| Bi2 | 2 <i>a</i> | 0.80151(6) | ¼ | -0.5729(1) | 0.0128(2) |
| S1 | 2 <i>a</i> | 0.0678(4) | ¼ | 0.9218(7) | 0.0127(9) |
| S2 | 2 <i>a</i> | -0.0120(5) | ¾ | 0.7307(7) | 0.013(1) |
| S3 | 2 <i>a</i> | 0.1575(4) | 0.0618(3) | 0.4467(6) | 0.0130(7) |
| S4 | 2 <i>a</i> | 0.6891(3) | 0.0717(3) | 0.6705(5) | 0.0133(9) |
| Cu1 | 2 <i>a</i> | 0.5634(2) | 0.4466(1) | 0.0919(3) | 0.0182(4) |
| Cu2 | 2 <i>a</i> | 0.2007(2) | 0.0991(2) | 0.1180(3) | 0.0220(5) |
| Cu3 | 2 <i>a</i> | -0.1227(2) | 0.4163(1) | 0.9419(3) | 0.0177(4) |

Tabelle 5.4: Anisotrope Auslenkungsparameter von Cu₃BiS₃ bei -130 °C in Å²

| Atom | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Bi1 | 0.0181(3) | 0.0079(4) | 0.0150(4) | 0 | -0.0020(2) | 0 |
| Bi2 | 0.0174(3) | 0.0064(3) | 0.0146(3) | 0 | 0.0006(2) | 0 |
| S1 | 0.019(2) | 0.008(2) | 0.011(2) | 0 | -0.000(2) | 0 |
| S2 | 0.019(2) | 0.006(2) | 0.014(2) | 0 | -0.000(2) | 0 |
| S3 | 0.019(1) | 0.008(1) | 0.012(1) | -0.0012(9) | 0.000(1) | -0.001(1) |
| S4 | 0.021(1) | 0.005(1) | 0.014(2) | -0.0009(9) | -0.0004(9) | -0.001(1) |
| Cu1 | 0.0217(6) | 0.0105(7) | 0.0226(8) | -0.0010(5) | -0.0017(6) | 0.0030(6) |
| Cu2 | 0.0349(9) | 0.0175(9) | 0.0135(8) | 0.0073(6) | 0.0007(6) | 0.0017(7) |
| Cu3 | 0.0238(7) | 0.0131(7) | 0.0162(6) | 0.0028(5) | 0.0007(6) | -0.0010(7) |

Anschließend wurde der Kristall auf -130 °C abgekühlt (vgl. Kapitel 2) und vermessen. Die Messbedingungen und kristallographischen Daten sind in der Tabelle 5.2 gezeigt. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe $Pnm2_1$, wobei die nicht standardisierte Aufstellung gewählt wurde, um den Verlauf der Positionswechsel der Atome besser verfolgen zu können. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergab die in Tabelle 5.3 gezeigten Atomlagen. Da es sich bei der Raumgruppe $Pnm2_1$ um eine polare Raumgruppe handelt, wurde die z-Koordinate von Bi1 fixiert, und zusätzlich der Ursprung um $+(1/4, 1/4, 0)$ verschoben. In der Verfeinerung ergab sich wieder ein Zwillingsverhältnis von 60:40. Eine Kontrollmessung nach dem Erwärmen ergab wieder diesselben Gitterparameter.

5.5 Strukturbeschreibung der Tieftemperaturmodifikation von Cu₃BiS₃

Im Folgenden soll die Tieftemperaturstruktur von Cu₃BiS₃ beschrieben werden. Dabei wird die Tieftemperaturmodifikation als γ -Cu₃BiS₃, die Raumtemperaturstruktur als β -Cu₃BiS₃ und die Hochtemperaturstruktur als α -Cu₃BiS₃ bezeichnet, analog zu den Modifikationen von Cu₃SbS₃ (s. auch Literaturübersicht). In Abbildung 5.3 ist ein Strukturausschnitt von γ -Cu₃BiS₃ als Projektion in die a-b-Ebene gezeigt.

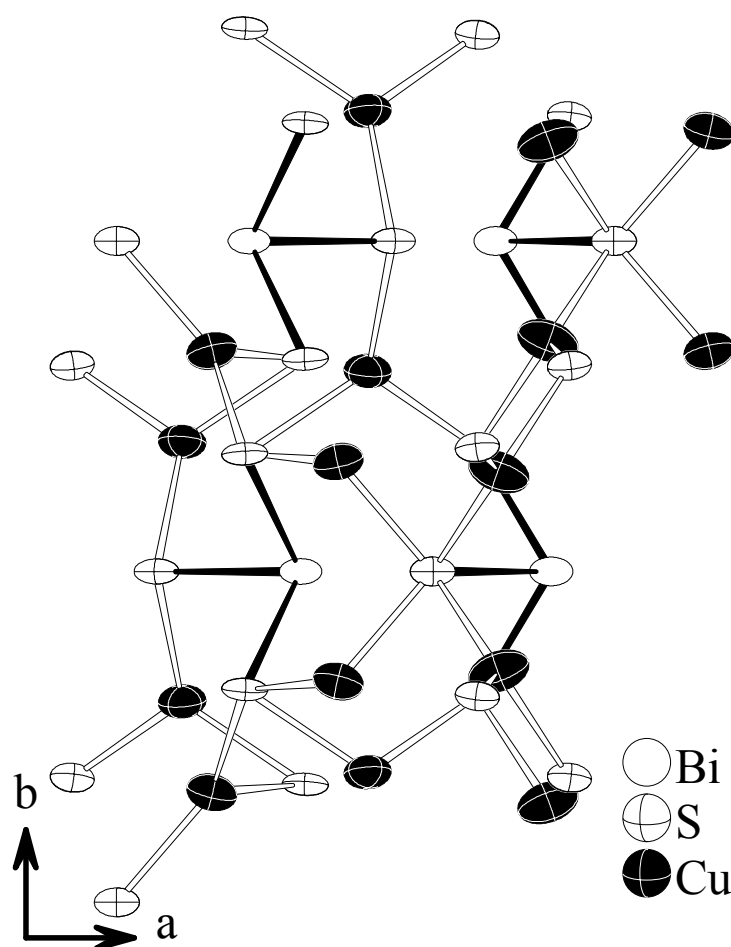


Abb. 5.3: Strukturausschnitt von $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Cu-S-Bindungen: weiß; Bi-S-Bindungen: schwarz.

Die Struktur von $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ ist wieder aus isolierten BiS_3 -Einheiten aufgebaut. Der Abstand beträgt $d(\text{Bi-S}) = 2.56\text{-}2.68 \text{ \AA}$, in $\beta\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ $d(\text{Bi-S}) = 2.58\text{-}2.60 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zu dem Übergang von β - nach $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, bei dem sich auch Änderungen in der Koordinationssphäre der Kupferatome ergeben, sind in $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ alle Kupferatome trigonal von Schwefelatomen umgeben, mit $d(\text{Cu-S}) = 2.26\text{-}2.37 \text{ \AA}$. Erst in einem Abstand von 2.96 \AA befindet sich bei Cu1 und Cu2 ein weiteres Schwefelatom. Insgesamt sind bei diesem Phasenübergang nur sehr wenige Änderungen erkennbar. Dies wird auch deutlich, wenn man die Änderungen der Atomkoordinaten verfolgt (Abbildung 5.4).

| | | | | | | | |
|----------------|---------------|------------------|--|------------------|------------------|------------------|--|
| Bi1: 4c .m. | S1: 4c .m. | S2: 8d 1 | | Cu1: 8d 1 | Cu2: 8d 1 | Cu3: 8d 1 | α -Cu ₃ SbS ₃ <i>P 2₁/n 2₁/m 2₁/a</i> |
| 0.2756 1/4 | 0.0485 1/4 | 0.1715 0.0686 | | 0.0699 0.0329 | 0.3476 0.1012 | 0.1865 0.0954 | |
| 0.88324 | 0.1428 | 0.6724 | | 0.2171 | 0.4084 | 0.3360 | |

| | | | | | | | |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|---|
| Bi1: 4a 1 | S1: 4a 1 | S2: 4a 1 | S3: 4a 1 | Cu1: 4a 1 | Cu2: 4a 1 | Cu3: 4a 1 | β -Cu ₃ BiS ₃ <i>P 2₁ 2₁ 2₁</i> |
| 0.3028 | 0.0540 | 0.1806 | 0.1782 | 0.3513 | 0.1893 | 0.0571 | |
| 0.2442 | 0.2530 | 0.0635 | 0.4298 | 0.4017 | 0.1046 | 0.4647 | |
| 0.6285 | 0.8912 | 0.4073 | 0.4133 | 0.1300 | 0.0779 | 0.9744 | |

| | | | | | | | | | |
|----------------|----------------|---------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--|
| Bi1: 2a .m. | Bi2: 2a .m. | S1: 2a .m. | S2: 2a .m. | S3: 4b 1 | S4: 4b 1 | Cu1: 4b 1 | Cu2: 4b 1 | Cu3: 4b 1 | γ -Cu ₃ BiS ₃ <i>P 2₁/n 2₁/m 2₁</i> |
| 0.3059 1/4 | 0.8015 1/4 | 0.0678 1/4 | 0.0120 3/4 | 0.1575 0.0618 | 0.6890 0.0715 | 0.5634 0.4466 | 0.2007 0.0991 | -0.1227 0.4163 | |
| 0.6303 | -0.5729 | 0.9219 | 0.7306 | 0.4468 | 0.6706 | 0.0919 | 0.1180 | 0.9419 | |

96 °C

-37 °C

Abb. 5. 4: Atomkoordinaten der drei Modifikationen von Cu₃BiS₃ im Vergleich. Da von α -Cu₃BiS₃ noch keine strukturellen Daten existieren, wurden die Daten von α -Cu₃SbS₃ [Pfitzner 1998] verwendet. Die gemessenen Umwandlungstemperaturen sind angegeben.

Die größte Änderung seiner Position erfährt Cu3, das BiS₃-Gerüst verbleibt an seinem Platz. In der Struktur kommt es zu Verzerrungen in der Umgebung der Bismuthatome, in Abbildung 5.6 durch Pfeile hervorgehoben.

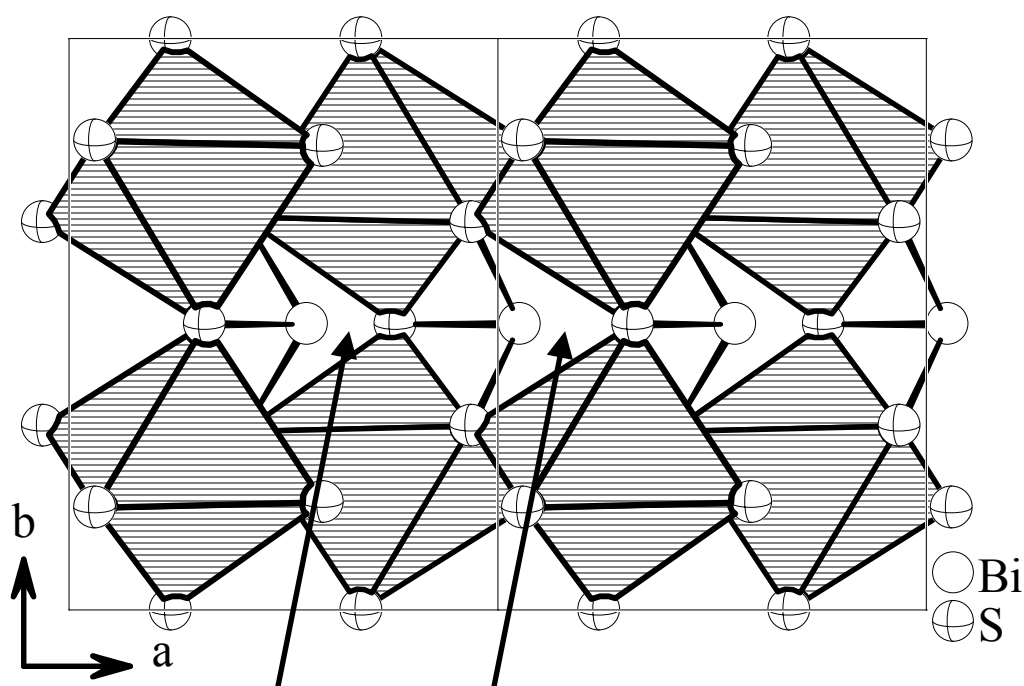


Abb. 5.6: Oktaeder (Typ 2) in $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$. Die verzerrte Umgebung um die Bismut-atome ist mit Pfeilen hervorgehoben.

Betrachtet man Kupferabstände $d(\text{Cu-Cu}) \leq 3 \text{ \AA}$, so bilden die Kupferatome Netzwerke, die in Schichten entlang der b -Achse gestapelt sind. In beiden Strukturen bilden die Kupferatome einander ähnliche, gewellte, achtegliedrige Ringe, wobei Cu1 und Cu3 mit drei Kupferatomen, Cu2 mit zwei Kupferatomen verbunden sind. Eine Verknüpfung der Ringe findet über gemeinsame Kanten statt.

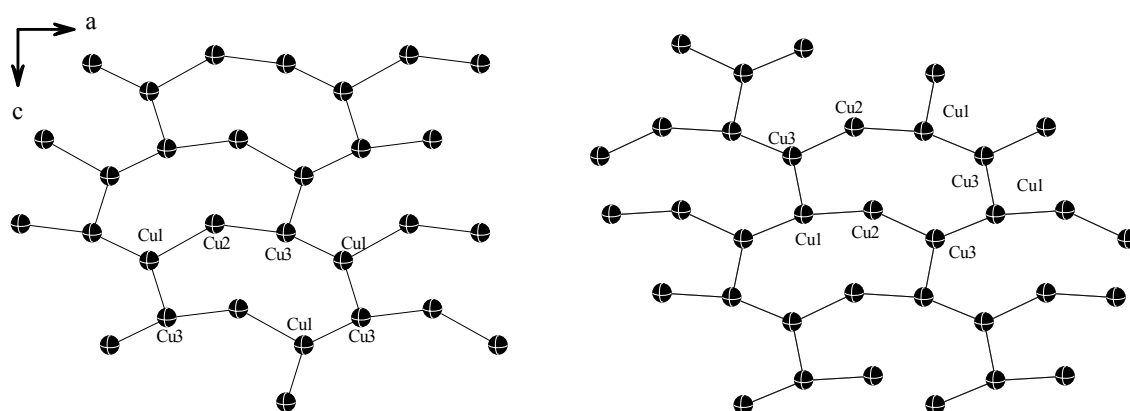


Abb. 5.7: Kupferketten mit $d(\text{Cu-Cu}) \leq 3 \text{ \AA}$ in $\beta\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ (links) und $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ (rechts).

5.6 Das pseudobinäre System $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$

Bei Raumtemperatur kristallisiert $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ monoklin ($P2_1/c$), $\beta\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ immer orthorhombisch ($P2_12_12_1$), wobei das PnS_3^{3-} Gerüst in beiden Strukturen identisch ist, und auch die Kupferatome in beiden Strukturen eine trigonal planare Koordination mit Schwefelatomen besitzen. Eine Mischkristallreihe sollte klären, welche Symmetrie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vorliegt, und ob ein neues Verteilungsmuster für die Kupferatome, z. B. Auftauchen einer Fehlordnung oder Überstrukturen wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, hier vorliegen.

5.6.1 Präparation und Messung

Die Proben durch die stöchiometrische Einwaage der Elemente, Aufschmelzen und Abschrecken gewonnen. Anschließend wurden sie 7 Tage bei 480°C getempert. Alle Proben fallen als graue, kristalline Pulver an. Die Charakterisierung erfolgte durch DSC, Pulver- und Einkristalldiffraktometrie.

5.6.2 Pulverdiffraktometrie

Tabelle 5.5 zeigt die aus den vollständig indizierten Pulverdiffraktogrammen erhaltenen Gitterparameter. Alle Diffraktogramme lassen sich orthorhombisch indizieren. Ein monoklines Gitter, wie man es bei den antimonreichen Verbindungen erwartet, konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 5.5: Gitterparameter in dem System $\text{Cu}_3\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_3$

| x_{Bi} | $a[\text{\AA}]$ | $b[\text{\AA}]$ | $c[\text{\AA}]$ | $\beta[^\circ]$ | $V[\text{\AA}^3]$ | RG |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------|
| 0 | 7.6847(9) | 10.381(1) | 6.6985(9) | 90 | 534.4(2) | $P2_12_12_1$ |
| 0.1 | 7.7144(5) | 10.3788(6) | 6.6955(5) | 90 | 536.09(4) | $P2_12_12_1$ |
| 0.2 | 7.7722(6) | 10.3240(6) | 6.6707(4) | 90 | 535.26(4) | $P2_12_12_1$ |
| 0.3 | 7.7887(8) | 10.269(1) | 6.6447(7) | 90 | 531.5(1) | $P2_12_12_1$ |
| 0.4 | 7.7459(5) | 10.3350(7) | 6.6764(4) | 90 | 534.48(8) | $P2_12_12_1$ |
| 0.5 | 7.8192(5) | 10.2658(8) | 6.6439(4) | 90 | 533.31(9) | $P2_12_12_1$ |
| 0.6 | 7.7984(7) | 10.2680(9) | 6.6455(5) | 90 | 532.1(1) | $P2_12_12_1$ |
| 0.7 | 7.666(2) | 10.366(3) | 6.676(2) | 90 | 530.5(4) | $P2_12_12_1$ |
| 0.8 | 7.7111(5) | 10.3768(7) | 6.6922(5) | 90 | 535.49(9) | $P2_12_12_1$ |
| 0.9 | 7.7811(5) | 10.3111(7) | 6.6576(6) | 90 | 534.15(9) | $P2_12_12_1$ |
| 1.0 | 7.808(1) | 10.233(2) Å | 13.268(2) | 90.31(1) | 1060.09(3) | $P2_1/c$ |

Aus den Gitterparametern ist keine Regelmäßigkeit zu erkennen, bei höheren Antimongehalten konnte auch keine Reflexaufspaltung gefunden werden, die auf ein monoklines Gitter hindeutet. Möglicherweise waren die Proben nicht voll ausgetempert, oder der Effekt konnte nicht den zur Verfügung stehenden Mitteln erfasst werden.

5.6.3 Thermische Analyse

Im DSC-Experiment zeigt sich ein reversibler thermischer Effekt der sich mit dem Verhältnis Bismut/ Antimon kontinuierlich verändert, wie Abbildung 5. 8 zeigt.

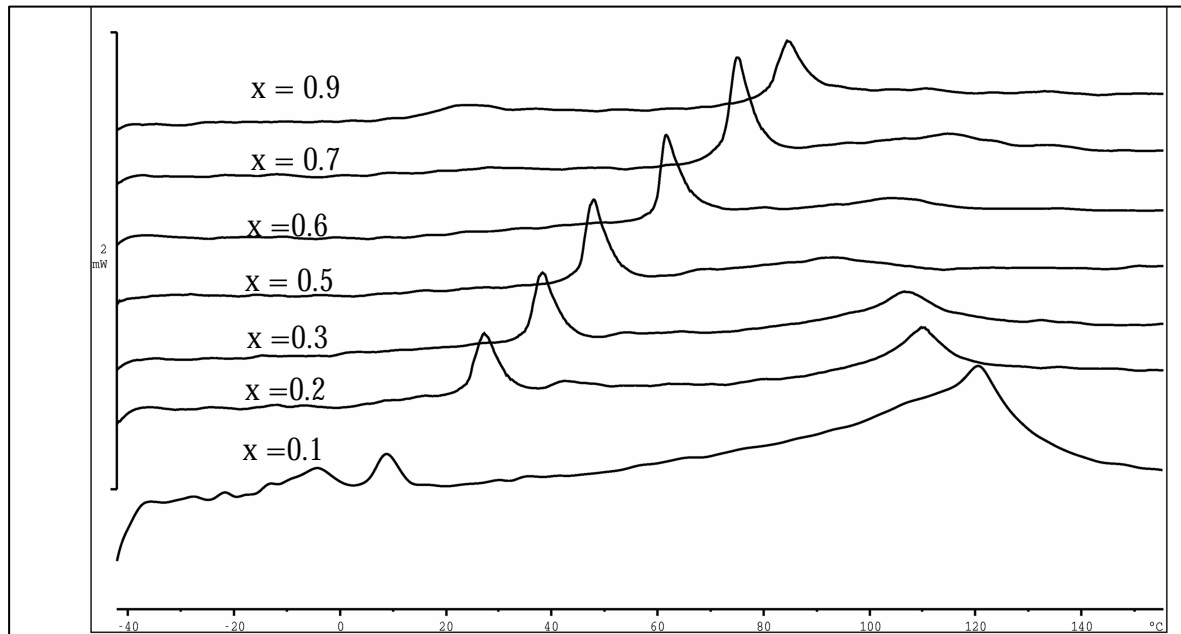


Abb. 5.8: DSC-Experiment für das System $\text{Cu}_3\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$. Gezeigt ist jeweils der erste Aufheizzyklus.

Weiterhin existiert zeigt sich für den Bereich $x_{\text{Bi}} = 0.1 - 0.3$ bei höheren Temperaturen ein zusätzlicher Effekt. Für diese Zusammensetzungen verhalten sich die Verbindungen ähnlich wie Cu_3SbS_3 . Allerdings wird für diese Proben in der Pulverdiffraktometrie weder ein monoklines Gitter gefunden, noch eine Aufspaltung der Reflexe beobachtet.

5.6.4 Temperaturabhängige Einkristallmessungen an $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$

Aus der Probe mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ konnte ein Einkristall gewonnen werden. Insgesamt zeigt sich aber dass auch nach mehrmaligem Tempern auch über längere Zeit die Proben nur in sehr feinkristallin vorlagen. Die Kristallite waren jedoch zu von geringer Qualität um eine sinnvolle Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

5.6.5 Röntgenbeugungsexperimente bei Raumtemperatur

Zuerst wurde der Kristall bei Raumtemperatur vermessen. Die Elementzusammensetzung aus dem Beugungsexperiment ergibt die Formel $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{0.52}\text{S}_3$, was mit der Einwaage sehr gut übereinstimmt. In Tabelle 5.6 sind die wichtigsten Daten zusammengefasst. Bei dem vermessenen Kristall handelt es sich wie bei Cu_3BiS_3 auch, um einen Inversionszwilling, dessen Volumenverhältnis zu 55:45 bestimmt wurde. Als Startwerte für die Verfeinerung wurden die Atomlagen von Cu_3BiS_3 eingesetzt, die erhaltenen Atomlagen und thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabelle 5.7 und 5.8 zusammengestellt.

Tabelle 5.6: Kristallographische Daten von Cu₃Bi_{0.48}Sb_{0.52}S₃ bei Raumtemperatur.

| | |
|---|---|
| Verbindung | Cu ₃ Bi _{0.48} Sb _{0.52} S ₃ (röntgenographisch) |
| Molare Masse / g x mol ⁻¹ | 452.51 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , No. 19 |
| Gitterparameter / Å | <i>a</i> = 7.857(7) <i>b</i> = 10.3699(9) <i>c</i> = 6.7099(5) |
| Zellvolumen / Å ³ | 546.7(5) Å ³ |
| ρ _{x-ray} / g/cm ³ | 5.445 |
| μ _{MoKα} / cm ⁻¹ | 317.22 |
| Diffraktometer | STOE IPDS I |
| Temperatur | 25 °C |
| Gem. Datenbereich | 2° ≤ 2θ ≤ 60° -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 8 |
| gemessene Reflexe, R _{int} | 5976, 0.0478 |
| symmetrieunabhängig | 1459 |
| davon mit (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)) | 1187 |
| Zahl der Parameter | 66 |
| R(<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0261, 0.0540 |
| wR(<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0261, 0.0540 |
| GooF | 1.42 |
| Restelektronendichte | |
| Δρ _{min} , Δρ _{max} e Å ⁻³ | -0.92, 1.04 |
| Verfeinerungsprogramm | JANA2000, full matrix, <i>F</i> ² |
| Gewichtungsschema | w = 1/ (σ ² (<i>F</i> _o) + (<i>I</i> _f * <i>F</i> _o) ²), <i>I</i> _f = 0.01 |

Tabelle 5.7: Atomkoordinaten von Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ bei Raumtemperatur

| Atom | Wykoff- Position | s.of. | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | <i>U</i> _{iso} in Å ² |
|------|---------------------|---------|------------|------------|------------|---|
| Bi1 | 4 <i>a</i> | 0.48(2) | 0.29068(6) | 0.24415(5) | 0.62752(6) | 0.0273(1) |
| Sb1 | 4 <i>a</i> | 0.52(2) | 0.2907 | 0.2441 | 0.6275 | 0.0273(1) |
| S1 | 4 <i>a</i> | | 0.0536(3) | 0.2527(3) | 0.8899(3) | 0.0284(5) |
| S2 | 4 <i>a</i> | | 0.1779(4) | 0.0638(2) | 0.4119(4) | 0.0275(8) |
| S3 | 4 <i>a</i> | | 0.1763(4) | 0.4292(2) | 0.4162(4) | 0.0258(8) |
| Cu1 | 4 <i>a</i> | | 0.3491(2) | 0.3991(2) | 0.1415(2) | 0.0439(4) |
| Cu2 | 4 <i>a</i> | | 0.1870(3) | 0.1033(2) | 0.080(2) | 0.0610(6) |
| Cu3 | 4 <i>a</i> | | 0.0617(2) | 0.4665(1) | 0.9769(2) | 0.0388(4) |

Tabelle 5.8: Anisotrope Auslenkungsparameter von Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ bei Raumtemperatur in Å²

| Atom | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Bi1 | 0.0257(2) | 0.0266(2) | 0.0295(2) | -0.0007(3) | -0.0012(2) | 0.0010(3) |
| S1 | 0.0315(9) | 0.0260(9) | 0.0278(9) | -0.003(1) | 0.0025(8) | -0.001(1) |
| S2 | 0.030(2) | 0.026(1) | 0.026(1) | -0.001(1) | 0.003(1) | 0.0009(9) |
| S3 | 0.025(2) | 0.027(1) | 0.026(1) | -0.003(1) | -0.002(1) | -0.0017(8) |
| Cu1 | 0.0499(8) | 0.0485(7) | 0.0334(6) | 0.0183(6) | 0.0007(6) | 0.0009(6) |
| Cu2 | 0.1027(16) | 0.0468(8) | 0.0336(6) | 0.026(1) | 0.0119(8) | 0.0094(6) |
| Cu3 | 0.0298(7) | 0.0348(7) | 0.0516(8) | 0.0002(6) | 0.0054 | |

Die Struktur von Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ ist isotyp zu β -Cu₃BiS₃, mit den Abständen d(Bi-S)= 2.25-2.56 Å und d(Cu-S)= 2.26-2.34 Å. Der Ersatz des Bismuts durch Antimon macht sich nur in sehr geringer Weise auf die Atomabstände bemerkbar, er hat keinen Einfluß auf die Verteilung der Kupferatome wie das in anderen Mischkristallreihen beobachtet wurde. Im System Cu₃SbS₃-Cu₃AsSe₃ z. B. besitzt die Verbindung Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}S₃ wieder eine isotype Überstruktur zu Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃ [Roduch 2001], bei der die Kupferatome eine deutliche Fehlordnung zeigen.

5.6.6 Röntgenbeugungsexperimente bei höheren Temperaturen

Bei etwa 57 °C zeigt Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ einen reversiblen Effekt (s. Abbildung 5.8). Dieser Effekt taucht in allen Proben der Mischkristallreihe auf, und verändert sich mit der Probenzusammensetzung.

Genau wie bei der Tieftemperaturmessung wurde der Kristall mit Hilfe eines Stickstoffsroms auf 85 °C erwärmt und vermessen (s. auch Kapitel 2). Die röntgenographisch bestimmte Zusammensetzung stimmt mit den Werten der Raumtemperaturmessung gut überein. Es findet sich wieder eine orthorhombische Zelle, deren Volumen sich im Vergleich zur Raumtemperaturphase nicht sehr viel ändert. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe *Pnma*, was von Makovicky ebenfalls für α -Cu₃BiS₃ vorgeschlagen wurde [Makovicky 1994]. Neben Hauptreflexen waren auch noch sehr schwache Satellitenreflexe zu erkennen, die auf eine verfünffachte c-Achse hindeuten. Die Satelliten konnten wegen den Überlappungsrestriktionen der Intergrationssoftware nicht erfasst werden. Im Folgenden sollen nur Aussagen über die orthorhombische Grundstruktur gemacht werden.

Tabelle 5.9 Kristallographische Daten von Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ bei 85 °C.

| | |
|--|---|
| Verbindung | Cu ₃ Bi _{0.45} Sb _{0.55} S ₃ (röntgenographische Analyse) |
| Molare Masse / g x mol ⁻¹ | 452.51 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pnma</i> , No. 62 |
| Gitterparameter / Å | <i>a</i> = 7.8021(8) Å <i>b</i> = 10.426(1) Å <i>c</i> = 6.7107(6) Å |
| Zellvolumen / Å ³ | 545.8(5) Å ³ |
| ρ _{x-ray} / g/cm ³ | 5.4517 |
| μ _{MoKα} / cm ⁻¹ | 307.78 |
| Diffraktometer | STOE IPDS I |
| Temperatur | 85°C |
| Gem. Datenbereich | 2° ≤ 2θ ≤ 60° -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9 |
| gemessene Reflexe, R _{int} | 4927, 0.1059 |
| symmetrieunabhängig | 768 |
| davon mit (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 605 |
| Zahl der Parameter | 66 |
| R(<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0371, 0.0829 |
| wR(<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>), alle Reflexe) | 0.0371, 0.0829 |
| GooF | 1.45 |
| Restelektronendichte | |
| Δρ _{min} , Δρ _{max} | -1.09, 1.42 |
| Verfeinerungsprogramm | JANA2000, full matrix, <i>F</i> ² |
| Gewichtungsschema | w = 1/ (σ ² (<i>F</i> _o) + (<i>I</i> - <i>f</i> * <i>F</i> _o) ²), <i>I</i> - <i>f</i> = 0.02 |

Tabelle 5.10: Atomkoordinaten von Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ bei 85 °C

| Atom | Wykoff- Position | s.of. | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | <i>U</i> _{iso} [Å ²] |
|------|---------------------|---------|------------|------------|------------|---|
| Bi1 | 4 <i>a</i> | 0.45(1) | 0.29118(9) | ¼ | 0.8835(1) | 0.0327(2) |
| Sb1 | 4 <i>a</i> | 0.55(1) | 0.2912 | ¼ | 0.8835 | 0.0327(2) |
| S1 | 4 <i>a</i> | | 0.0532(5) | ¼ | 0.1459(5) | 0.035(1) |
| S2 | 4 <i>a</i> | | 0.1750(3) | 0.0679(2) | 0.6701(3) | 0.0329(7) |
| Cu1 | 4 <i>a</i> | 0.50(1) | 0.0626(4) | 0.0337(3) | 0.2205(6) | 0.054(1) |
| Cu2 | 4 <i>a</i> | 0.46(1) | 0.3511(6) | 0.0991(4) | 0.4004(5) | 0.054(1) |
| Cu3 | 4 <i>a</i> | 0.54(1) | 0.1915(9) | 0.1008(4) | 0.3364(5) | 0.100(3) |

Tabelle 5.11: Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ bei 85°C in [\AA^2]

| Atom | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Bi1 | 0.0319(4) | 0.0315(3) | 0.0348(3) | 0 | -0.0015(3) | 0 |
| Sb1 | 0.0319(4) | 0.0315(3) | 0.0348(3) | 0 | -0.0015(3) | 0 |
| S1 | 0.043(2) | 0.032(2) | 0.032(2) | 0 | 0.006(1) | 0 |
| S2 | 0.037(1) | 0.031(1) | 0.030(1) | 0.0009(9) | -0.001(1) | 0.0004(8) |
| Cu1 | 0.037(2) | 0.043(2) | 0.080(3) | 0.001(1) | 0.005(2) | 0.011(2) |
| Cu2 | 0.066(3) | 0.055(2) | 0.041(2) | -0.024(2) | 0.004(2) | -0.003(2) |
| Cu3 | 0.180(8) | 0.076(3) | 0.043(2) | 0.063(4) | 0.026(3) | 0.015(2) |

Die aus der Strukturlösung erhaltenen Atomlagen und thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 5.10 und 5.11 enthalten. Ein Vergleich mit den Atomlagen von $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ zeigt, dass die Strukturen isotyp zueinander sind, da sich nur wenige Änderungen ergeben. Abbildung 5.6 zeigt die Projektion der Elementarzelle in die a-b-Ebene, mit Schwingungseleptoiden.

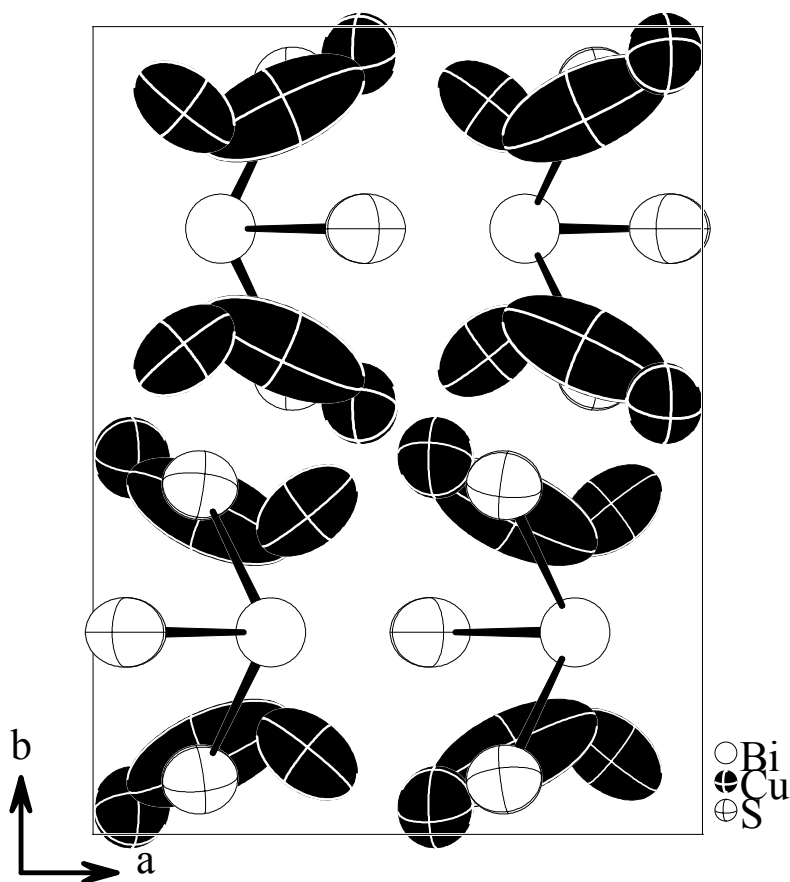


Abb. 5.9: Elementarzelle von $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ bei 85°C . Die Schwingungseleptoiden zeigen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Abstände betragen $d(\text{Bi/Sb-S})=2.54\text{-}2.56 \text{ \AA}$, und $d(\text{Cu-S})=2.28\text{-}2.33 \text{ \AA}$. Das BiS_3 -Gerüst bleibt wieder unverändert, und bildet die bekannten S_6 -Oktaeder mit Oktaedern vom Typ 4 [Pfitzner 1998] (vgl. Abb. 5.9 und Abb. 5.10). Alle Kupferatome sind von drei Schwefelatomen umgeben. Im Gegensatz zu $\beta\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ existiert eine Besetzungsfehlordnung der Kupferatome in $\alpha\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$. Während der Verfeinerung wurde die Anzahl der Kupferatome auf zwölf normiert. Die drei Kupferlagen sind etwa zu 50 % besetzt, mit $d(\text{Cu1-CuCu3})= 1.45 \text{ \AA}$, $d(\text{CuCu2-Cu3})= 1.32 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu1-Cu2})= 2.64 \text{ \AA}$. Die sehr kurzen Kupfer-Kupferabstände lassen sich mit Hilfe einer Besetzungsfehlordnung erklären.

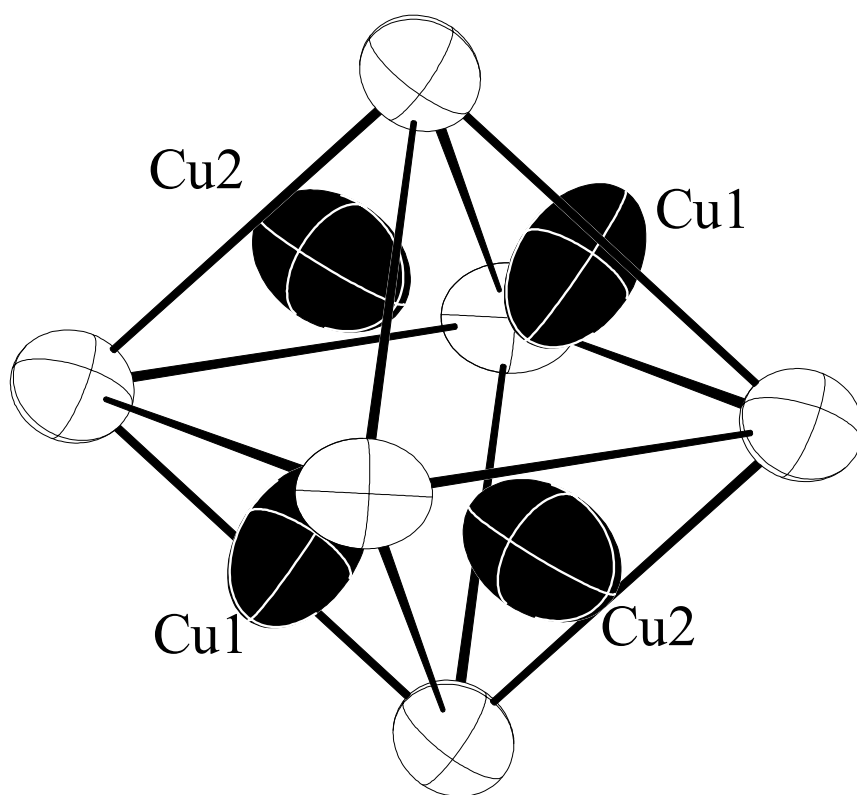


Abb. 5.10: Oktaeder vom Typ 4 [Pfitzner 1998] in $\text{HT-Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$.

Die S_6 -Oktaeder sind über flächenverknüpfte Tetraeder untereinander verbunden, wie es die Abbildung 5.11 zeigt. Auf der Verbindungsfläche der Tetraeder ist Cu3 lokalisiert, dessen Schwingungsellipsoid außergewöhnlich groß ist und mit den Ellipsoiden von Cu1 und Cu2 eine deutliche Überlappung zeigt. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich eine Kupferionenleitfähigkeit vermuten. Impedanzspektroskopische Untersuchungen, zeigen dass die Verbindung ein sehr guter elektrischer Leiter ist, und es immer zu Kurzschlüssen kommt, so dass keine Aussagen zur Absolutgröße der Ionenleitfähigkeit gemacht werden können.

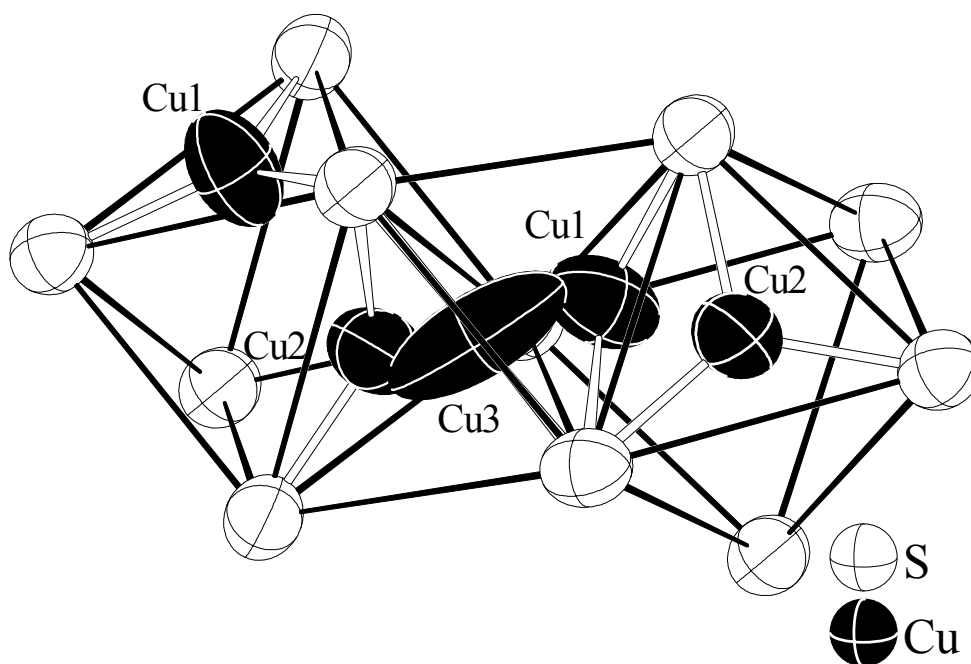


Abb. 5.11: Verteilung der Kupferatome in HT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$. Die Schwefeloktaeder sind über zwei flächenverknüpfte Tetraeder miteinander verbunden, Cu3 sitzt auf dieser Verbindungsfläche. Alle Kupferatome besitzen eine trigonale Koordination von Schwefelatomen.

Das Verhalten von $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ entspricht dem von Cu_3BiS_3 , allerdings ist die Temperatur für die Phasenumwandlung von der fehlgeordneten Hochtemperaturform zur geordneten Raumtemperaturform deutlich erniedrigt. Man kann also durch Substitution auf den Pnicogenplätzen in der Mischkristallreihe $\text{Cu}_3\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_3$ für $x=0.4-0.9$ diese Umwandlungstemperatur und damit auch die Ordnung der Kupferatome beeinflussen. Die Existenz von Satellitenreflexen bei 85 °C in $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ deutet auf eine noch komplexere Modulation hin. Auf der antimonreicheren Seite folgt das System eher Cu_3SbS_3 , es zeigen sich im gemessenen Bereich zwei Phasenumwandlungen, über die keine strukturellen Aussagen getroffen werden können, da geeignete Einkristalle nicht zugänglich waren.

6 Untersuchungen an Cu_3BiSe_3

Die in der Literatur bekannten ternären Verbindungen des Systems Cu-Bi-Se sind bislang noch sehr ungenau erfasst worden [Garcia 1990]. Deshalb wurde versucht, die Verbindung Cu_3BiSe_3 strukturell zu charakterisieren.

6.1 Präparation

Die Präparation wurde wie in Kap. 2.1 beschrieben durchgeführt und die Proben bei 540 °C getempert. Alle so hergestellten Proben waren kristallin und metallisch glänzend. Bei Abschreckexperimenten aus der Schmelze auf Raumtemperatur konnte man beim Erstarren das Entstehen großflächiger Kristallflächen beobachten, gleichzeitig war feines Knarzen zu hören, was möglicherweise auf Spannungen zwischen einzelnen Kristalldomänen zurückzuführen ist.

6.2 Thermische Analyse

Aus DTA-Messungen ergibt sich ein Schmelzpunkt bei 580 °C, darunter zeigen sich keine thermischen Effekte.

6.3 Rasterelektronische Charakterisierung und Elementbestimmung

Abb. 6.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung Cu_3BiSe_3 . In den Proben finden sich sehr schön ausgeprägte Kristalle von oktaedrischer Gestalt, die für die Einkristalldiffraktometrie verwendet wurden. Weiterhin wurden auch lange, feine Nadeln oder feine Plättchen gefunden, die bei der Präparation für die Röntgenbeugung zerbrachen. Alle Kristalle zeigen deutliche trigonale Wachstumsflächen, die stufenartig angeordnet sind. Einen ähnlichen Kristallhabitus findet man auch beim Digenit Cu_{2-x}S bzw. Cu_{2-x}Se [Donnay 1958]. Die Elementbestimmung mit Hilfe von EDX betätigt die Einwaage gemäß Cu_3BiSe_3 , und damit in Verbindung mit der thermischen Analyse auch die Homogenität der Probe.

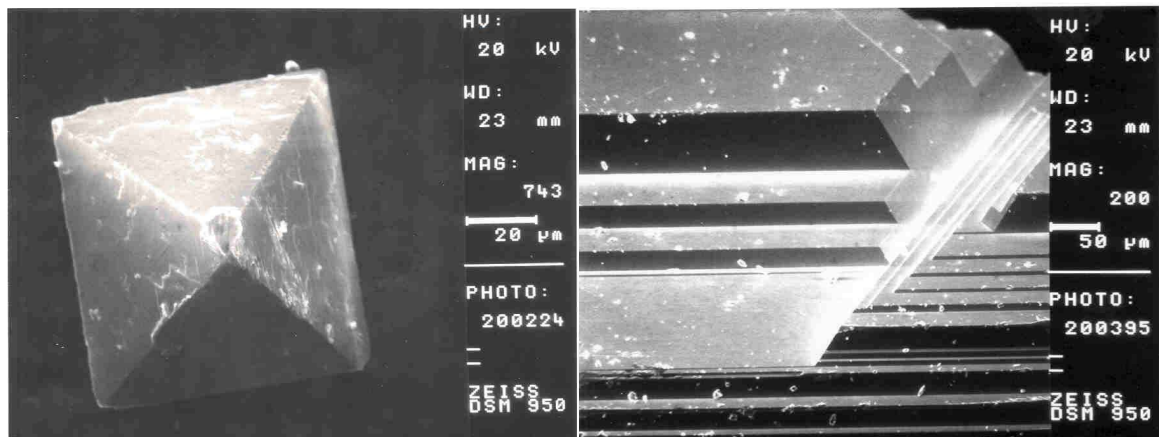


Abb. 6.1: Rasterelektronische Aufnahmen von Cu_3BiSe_3 -Kristallen. Rechts sind die Wachstumsflächen deutlich zu erkennen.

6.4 Pulverdiffraktometrie

Ein Pulverdiffraktogramm der Cu_3BiSe_3 -Probe ist in der Abbildung 6.2 gezeigt.

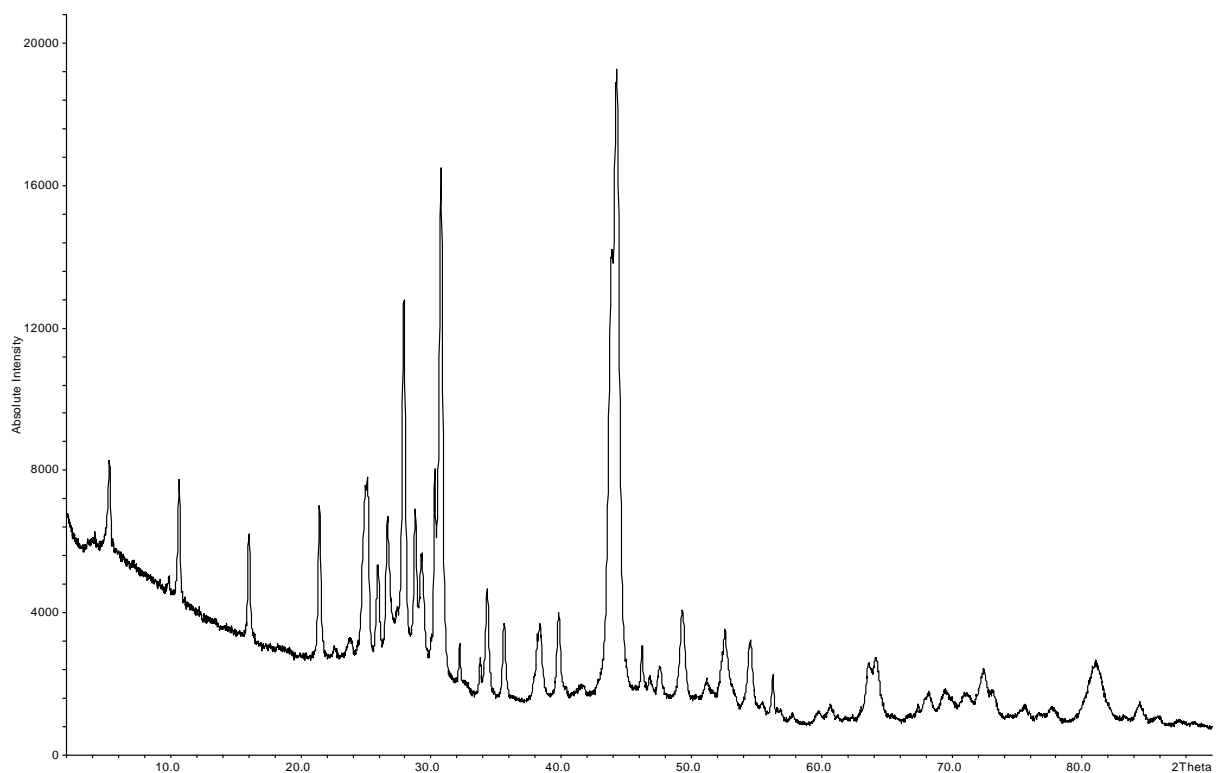


Abb. 6.2: Pulverdiffraktogramm einer Cu_3BiSe_3 -Probe.

Auffällig ist die Tatsache, dass der intensivste Reflex bei sehr hohem 2θ -Wert auftritt, was auf eine sehr kleine Zelle schließen lässt. Weiterhin sind sehr breite Reflexe bei hohen Beugungswinkeln zu beobachten, auch bei Proben die sehr lange (sechs Monate) getempert wurden. Der Einfluss der Kristallqualität der Probe auf die Reflexbreiten ist damit auszuschließen. Eine zufrieden stellende, vollständige Indizierung der Reflexe gelang nicht, die Indizierungsrouinen berechneten immer sehr große kubische Zellen mit $a = 28.761(4) \text{ \AA}$ und $V = 23790.7(6) \text{ \AA}^3$. Reflexe die Phasen wie Cu_{2-x}Se , oder Bi_2Se_3 zuzuordnen wären, sind im Pulverdiffraktogramm nicht erkennbar.

6.5 Einkristalldiffraktometrie und Strukturlösungsversuche

Kristalle der Verbindung Cu_3BiSe_3 zeigen unabhängig vom äußeren Habitus in der Röntgenbeugung ein sehr kompliziertes Muster.

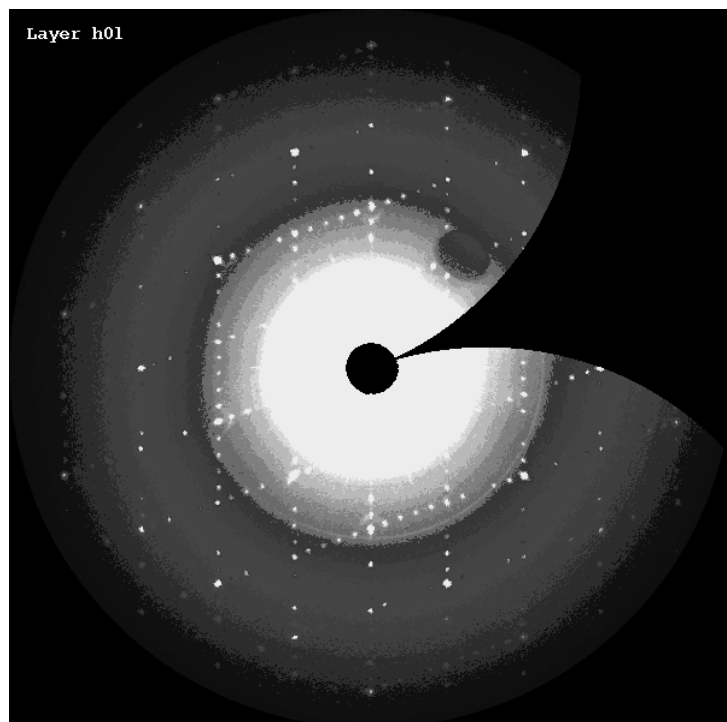


Abb. 6.3: Intensitäten der h0l-Schicht (hexagonale Aufstellung, s. u.) eines Cu_3BiSe_3 - Kristalls.

Für Cu_2S (Digenit) wird genau dasselbe Beugungsbild beobachtet [Donnay 1958, Garcia 1990], auch bei der halbleitenden Verbindung AgBiSe_2 findet sich ein ähnliches Beugungsbild [Geller 1959]. Die Hauptreflexe lassen sich mit einer kubischen flächenzentrierten Zelle mit $a = 5.927(1) \text{ \AA}$ indizieren. Dazwischen sind schwächere Reflexe erkennbar, die auf eine kommensurable fünffache Überstruktur mit $a = 29.635(1) \text{ \AA}$ schließen lassen. Es findet sich auch eine rhomboedrische Zelle mit $a = 4.194(1) \text{ \AA}$, $c = 51.595(1) \text{ \AA}$ und $V = 785.95 \text{ \AA}^3$ (hexagonale Aufstellung). Das Beugungsbild wird von den Autoren interpretiert als ein meroedrischer Zwillings, der aus vier einzelnen Individuen besteht.

Eine Interpretation des Beugungsbildes ist sehr schwierig, da bei den gemessenen Kristallen sowohl gesetzmäßige Verwachsung (d. h. Verzwillingung) als auch Domänenbildung ohne erkennbare Regelmäßigkeit vorliegen. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist die Existenz von Elementarzellenzwillingen. Für die binären Verbindungen Cu_2Se und Bi_2Se_3 existieren ähnliche kristallographische Phänomene, die Modifikationen dieser Verbindungen unterscheiden oft nur in der unterschiedlichen Stapelpackung und -abfolge.

Eine Strukturlösung und -verfeinerung gelingt mit den Hauptreflexen. Als gemittelte Struktur ergibt sich eine vom Na_2O -Typ abgeleitete Struktur, mit Bismut auf den Ecken, Selen auf den Kanten und Kupfer in den Tetraederlücken. *Garcia et al.* schlugen bereits dasselbe Strukturmodell vor [Garcia 1990]. Die Stöchiometrie dieser gemittelten Struktur entspricht Cu_2BiSe und ist damit sowohl im Widerspruch zu der aus den EDX-Messungen ermittelten Zusammensetzung Cu_3BiSe_3 und der Einwaage.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der Strukturchemie der Verbindungen des Typs Cu_3PnQ_3 gegeben. Ziel war die Synthese und Strukturaufklärung von Verbindungen wie Cu_3AsSe_3 oder Cu_3BiSe_3 , deren Kristallstrukturen nur sehr ungenau oder gar nicht bestimmt waren.

Die Kristallstruktur der Verbindung Cu_3AsSe_3 , die vor fast vierzig Jahren zuerst erwähnt wurde, konnte erfolgreich gelöst werden. Cu_3AsSe_3 kristallisiert monoklin mit $a = 15.73\text{\AA}$, $b = 10.45\text{\AA}$, $c = 6.762\text{\AA}$ und $\beta = 92.93^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die Kristallstruktur besteht wie bei anderen Sulfosalzen auch, aus isolierten AsSe_3 -Einheiten, und einwertigem Kupfer, das sowohl trigonal als auch tetraedrisch von Selenatomen koordiniert ist. Sie kann wie die homologen Verbindungen Cu_3SbS_3 , Cu_3SbSe_3 , Cu_3BiS_3 als aufgefüllte Variante des Fe_3C -Typs betrachtet werden. Aus der formalen Ableitung der gruppentheoretischen Verwandtschaft zu Cu_3SbSe_3 zeigen sich Unterschiede zwischen den Strukturen der beiden Verbindungen: das AsSe_3 -Gerüst folgt der formalen Ableitung, während sich die Kupferverteilung in Cu_3AsSe_3 sehr deutlich von Cu_3SbSe_3 unterscheidet. Die Struktur von Cu_3SbSe_3 kann also nicht ganz als zweifache Überstruktur von Cu_3AsSe_3 betrachtet werden. Elektronisch ist Cu_3AsSe_3 ein Halbleiter mit einer berechneten Bandlücke von 1,5 eV. Weitere Rechnungen zur Klärung von Bindungsverhältnissen scheiterten an den Konvergenzkriterien der Algorithmen.

Eine Substitution durch Antimon gemäß $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_3$ zeigt, dass sich abhängig von x_{As} verschiedene Strukturtypen ergeben: für $0 \leq x_{\text{As}} \leq 0.7$ bleibt der Cu_3AsSe_3 -Typ (monoklin) erhalten, für $0.6 \leq x_{\text{As}} \leq 1$ existiert eine Überstruktur mit verdreifachter a-Achse (orthorhombisch) bezogen auf Cu_3SbSe_3 , die isotyp zu bereits bekannten Strukturen ist [Pfitzner 2000, Roduch 2001]. Die arsenärmeren Verbindungen mit $x_{\text{As}} < 0.3$ sind isotyp zu Cu_3SbSe_3 . In allen Strukturen bleibt das PnQ_3 -Gerüst erhalten, einzig die Kupferatome zeigen ein anderes Verteilungsmuster. Allerdings kann keine allgemein gültige Regel (Anionengröße bzw. Kationengröße vs. x) über dieses Muster aus den hier und in der Literatur beschriebenen Mischkristallreihen [Pfitzner 2000, Roduch 2001] abgeleitet werden.

Eine in der Literatur beschriebene Phasenumwandlung von Cu_3BiS_3 konnte erfolgreich strukturell charakterisiert werden. Bei -37°C wandelt sich $\beta\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ ($RG P2_12_12_1$) zu $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ ($RG Pnm2_1$) um. Es handelt sich um eine displazive Phasenumwandlung, bei der die Atome nur eine geringe Änderung in ihren Positionen erfahren. Die Struktur von $\gamma\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$

ist wieder aus isolierten BiS_3 -Einheiten und trigonalen Kupferatomen aufgebaut. Im Gegensatz zu Cu_3SbS_3 wird keine monokline Phase beobachtet.

Aus den Untersuchungen einer Mischkristallreihe konnte die Struktur von $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ ermittelt werden. Sie ist isotyp zu $\beta\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ wobei die Pnicogenatome statistisch verteilt sind. Thermische Untersuchungen zeigen, dass eine Phasenumwandlung sich mit dem Gehalt der Proben ändert. Die Verbindung $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ zeigt diese Phasenumwandlung bei +57 °C. Einkristalluntersuchungen bei 85 °C zeigen, dass bei hohen Temperaturen Überstrukturen mit einer verfünffachten c-Achse auftreten. Die Grundstruktur von HT- $\text{Cu}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_3$ ist isotyp zu $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ mit einer Fehlordnung der Kupferatome auf trigonalen Plätzen.

Die Kristallstruktur von Cu_3BiSe_3 konnte wegen dem komplexen Beugungsmuster aus den Röntgenexperimenten nicht bestimmt werden. Aus den Hauptreflexen ergibt sich eine pseudokubische Zelle mit $a = 5.78 \text{ \AA}$, und eine vom Na_2O -Typ abgeleitete Struktur mit Bismut auf den Ecken, Selen auf den Kanten und Kupfer in den Tetraederlücken. Die röntgenographisch bestimmte Zusammensetzung Cu_2BiSe steht im Widerspruch zu den EDX-Messungen, die die Einwaage Cu_3BiSe_3 bestätigen. Vermutlich handelt es sich bei den gemessenen Kristallen um kompliziert verwachsene Domänenkristalle, deren Struktur mit den bekannten Methoden und Überlegungen bislang noch nicht zugänglich ist.

8 Literatur

- [Bachmann 1984] Bachmann R., Schulz H. „Anharmonic potentials and pseudo potentials in ordered and disordered crystals“, *Acta Cryst.* **A40** (1984) 668-675.
- [Bärnighausen 1980] Bärnighausen H. „Group-subgroup relations between space-groups: a useful tool in crystal chemistry“, *MATCH* **9** (1980) 139-175.
- [Blachnik 1984] Blachnik R., Kurz G. „Compounds in the system Cu₂Se-As₂Se₃“, *J. Sol. State Chem.*, **55** (1984), 218-224.
- [Blachnik 2001] persönliche Mitteilung, Regensburg 2001.
- [Brandenburg 2001] Brandenburg K. „DIAMOND: Informationssysteme für Kristallstrukturen“, Vers. 2.1e, Bonn 2001.
- [Bryndzia 1988] Bryndzia L. T., Kleppa O. J., „High temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in part of the quasi-binary system Cu₂S-Sb₂S₃“, *Am. Mineral.* **73** (1988) 707-713.
- [Bowmaker 1997] Bowmaker G. A., Effendy, Hart R. D., Kildea J. D., White A. H. „Lewis base adducts of group 11 metal(I) compounds. LXXIII Synthesis, spectroscopy, and structural systematics of new 1:1 ‘cubane’ tetraamers of copper (I) and silver (I) halides with triphenylarsine“, *Aust. J. Chem.* **50** (1997) 653-670.
- [Cohen 1995] Cohen K, Rivet J, Dugue J. „Description of the Cu-As-Se ternary system“, *J. Alloys Comp.* **224** (1995) 316-329.
- [Craig 1965] Craig, D.C., Stephenson, N.C. „The crystal structure of lautite, CuAsS“, *Acta Cryst.* **19** (1965), 543-547.

- [diBenedetto 2002] di Benedetto F., Bernardini G. P., Borrini D., Emiliani C., Cipriani C., Danti C., Caneshi A., Gatteschi D., Romanelli M. „Crystal chemistry of tetrahedrite solid solution: EPR and magnetic investigations“, *Can. Mineral.* **40** (2002) 837-847.
- [Donnay 1958] Donnay, G., Donnay J. D. H., Kullerud G. „Crystal and twin structure of digenite Cu_9S_5 “, *Am. Mineral.* **43** (1958) 228-242.
- [Gaines 1957] Gaines V. „Luzonite, famatinite and some related minerals“, *Am. Mineral.* **42** (1957) 766-779.
- [Fleischer 1983] Fleischer M. Pabst. A. „New mineral names“, *Am. Mineral.* **68** (1983) 280-283.
- [Garcia 1990] Garcia J. C., Brun G., Liautard B., Tedenac J. C., Maurin M. „Etude des equilibres de phases dans le systeme $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - Characterisation des composes intermediaires“, *Mat. Res. Bull.* **25** (1990), 241-249.
- [Geller 1959] Geller S., Wernick J. H. „Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiS_2 , AgBiSe_2 “, *Acta Cryst.* **12** (1959) 46-54.
- [Godovikov 1971] Godovikov A. A., Ilyasheva N. A., Nenasheva S. N. „New synthetic copper and silver sulphosalts“ *J. Soc. Mining Geol. Japan, Spec Issue* **2** (1971) 32-34.
- [Gray 1985] Gray J., Clarke R. „Superlattice ordering in digenite Cu_{2-x}S “, *Phys. Rev B.* **33** (1985) 2056-2058.
- [Hahn 1983] „International tables for crystallography. Band A: Space group symmetry (Th. Hahn, Hrsg)“ Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Auflage von 1983.

- [HoWi 1995] Holleman A. F., Wiberg N. „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, S. 808, 101. Aufl., deGruyter 1995.
- [Hulliger 1994] Hulliger J. „Chemie und Kristallzüchtung“, *Angew. Chem.* **106** (1994) 151-171.
- [Khvorostenko 1972] Khvorostenko A. S., Kirilenko V. V., Popov B. I., Dembovskii S. A., Nikitina V. K., Luzhnaya N. P. „, Phase equilibria and glass formation in the systems As₂Se₃-Cu₂Se and As₂Se₃-SnSe(PbSe)“, *Inorg. Mater.* **8** (1972), 60-65.
- [Imamov 1968] Imamov R.M., Petrov I.I. „Electron diffraction study of the semi-conducting compound CuAsSe₂“, *Kristallografiya* **13** (1968), 412-416.
- [Jansen 2002] Jansen M. „Ein Konzept zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie“, *Angew. Chem.* **114** (2002) 3869-3197.
- [Johan 1971] Johan Z., Picot P., Pierrot R., Kvacek M. „La permingeatite Cu₃SbSe₄, un nouveau mineral du groupe de la luzonite“, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* **94** (1971) 162-165.
- [Kanno 1993] Kanno, R., Ohno, K., Kawamoto, Y., Takeda, Y., Yamamoto, O., Kamiyama, T., Asano, H., Izumi, F., Kondo, S. „Neutron diffraction study of high ionic conductor Rb₄Cu₁₆I_{7+x}Cl_{13-x} at 50 - 300K: correlation with ionic conductivity“, *J. Sol. State Chem.* **102** (1993) 72-79.
- [Kanishcheva 1983] Kanishcheva, A.S., Mikhailov, Yu.N., Zhokov, E.G., Grevtseva, T.G. „Redetermination of the crystal structure of As₂Se₃“, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **19** (1983), 1744-1748.
- [Karup-Møller 1974] Karup-Møller S., Makovicky E. „Skinnerite Cu₃SbS₃, a new sulphosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South greenland“, *Am. Mineral.* **59** (1974) 889-895.

- [Kashida 1991] Kashida S., Yamamoto K. „An x-ray study of the incommensurate structure in digenite (Cu_{1.8}S)“, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 6559-6570.
- [Kocman, 1973] Kocman V., Nuffield E. „The crystal structure of wittichenite“, *Acta Cryst.* **B29**, (1973), 2528-2535.
- [Kuhs 1992] Kuhs W. F. „Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis“, *Acta Cryst.* **A48** (1992) 80-98.
- [Kurz 1984] Kurz G. „Untersuchungen an kristallinen und amorphen Kupfer-Arsen-Chalkogeniden“, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, Siegen 1984.
- [Krischner 1994] Krischner H., Koppelhuber-Bitschnau B. „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung“, Vieweg Verlagsgesellschaft Braunschweig/Wiesbaden, 5. Aufl., 1994.
- [Liautard 1990] Liautard B., Garcia J. C., Brun G., Tedenac J. C., Maurin M. „Crystal structure of Cu_{1+3x}Bi_{5-x}X₈ (X= S, Se) alloys“, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 819-830.
- [Luce 1977] Luce F. D., Tuttle C. L., Skinner B. J. „Studies of sulfosalts of copper: V. Phases and phase relations in the system Cu-As-Sb-S between 350 and 500 °C“, *Econ. Geol.* **72** (1977) 271-289.
- [Lugakov, 1975] Lugakov N. F., Movchanskii E. A., Pokrovski I.I. „Selfdiffusion of copper and ionic conductivity in bismuth copper sulphide (Cu₃BiS₃)“, *Vestsi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Navuk* **3** (1975) 42-44.
- [MacLachlan 1992] MacLachlan J. B., Kruesi, W.H., Fray D. J., „Intercalation of copper into bismuth telluride“, *J. Mat. Science* **27** (1992) 4223-4229.

- [Maijd 1986] C. Maijd, M. Hussain, *J. Appl. Crystallogr.* **19** (1986), 323.
- [Maier 2000] Maier J., „Festkörper-Fehler und Funktion. Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie“, S. 116, B.G. Teubner Stuttgart Leipzig, 2000.
- [Makovicky 1975] Makovicky, E.; Skinner, B.J. „Studies of the sulfosalts of copper. IV. Structure and twinning of sinnerite, Cu₆As₄S₉“, *Am. Mineral.* **60** (1975) 998-1012.
- [Makovicky 1979] Mackovicky E., Skinner B. J. „Studies of the sulfosalts of copper VII. Crystal structures of the exsolution products Cu_{12.3}Sb₄S₁₃ and Cu_{13.8}Sb₄S₁₃ of unsubstituted synthetic tetrahedrite“ *Can. Mineral.* **17** (1979), 619-634.
- [Makovicky 1983] Makovicky E. „The phase transformation and thermal expansion of the solid electrolyte Cu₃BiS₃ between 25 and 300 °C“, *J. Sol. State Chem.* **49** (1983) 85-92.
- [Makovicky 1994] Makovicky E. „, Polymorphism in Cu₃SbS₃ and Cu₃BiS₃: The ordering schemes for copper atoms and electron microscope observations“, *N. Jb. Miner. Abh.* **168** (1994) 185-212.
- [Makovicky2 1994] Makovicky E., Karup-Møller S. „Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic tetrahedrite , Part I. Substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V and Pb. Unit cell parameter changes on substitution and the structural role Cu²⁺“, *N. Jb. Miner. Abh.* **167** (1994), 89-123.
- [Makovicky 2002] Makovicky E., Søtofte I, Karup-Møller S. „The crystal structure of Cu₄Bi₄Se₉“, *Z. Kristallogr.* **217** (2002) 597-604.
- [Makovicky 2004] pers. Mitteilung im Januar 2004.

- [Massa 1996] Massa W., „Kristallstrukturbestimmung“, B.G. Teubner Stuttgart Leipzig, 2000.
- [Mizota 1990] T. Mitzota, A. Inoue, T. Yamada, A. Nakatsuka, N. Nakayama, *Mineral. J.* **20** (1998), 81-90.
- [Moore 1965] Moore G. E. „Cramming more components onto intergrated circuits“ *Electronics* **38** (1965), 19. August.
- [Müller 2000] Müller A., „Reaktivität in den System Kupfer-Arsen-Schwefel und den entsprechenden Randsystemen“, S. 64, Dissertation, Universität Osnabrück, Osnabrück 2000.
- [Müller 2002] Müller A., Blachnik R. „Reactivity in the system copper-arsenic-sulfur I. The formation of Cu_3AsS_4 , enargite“, *Thermochimica Acta* (2002) 153-171.
- [Müller1 2004] Müller U. „Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie“, *Z. anorg. allg. Chem.* **630** (2004) 1519-1537.
- [Müller2 2004] Müller U. „International Tables Band A1: Symmetry relations between space groups“ (H. Wondratschek, U. Müller, Hrsg.)“, Kluwer Academic Press, Dordrecht 2004.
- [Nowaki 1973] Nowacki, W., Ohmasa M. „The crystal structure of synthetic CuBi_5S_8 “, *Z. Kristallogr.* **137** (1973) 422.
- [Pauling 1934] Pauling L., Neuman E. W., „The crystal structure of binnite (Cu, Fe) $_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group“, *Z. Kristallogr.* **88** (1934), 54-62.

- [Petricek 2004] Petricek V, Jana2000 Ver. 4/10/2004, Insitute of Physics, Academy of sciences of the Czech republic, Praha, Czech Republic.
- [Pauling 1973] Pauling L. „Die Natur der chemischen Bindung“, S. 420f, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße, 3. Aufl., 1973.
- [Pfitzner 1994] Pfitzner A., „ Cu_3SbS_3 : Zur Kristallstruktur und Polymorphie“, *Z. anorg. allg. Chem.* **621** (1994) 1992-1997.
- [Pfitzner2 1994] Pfitzner A. „Crystal structure of tricopper tetraelenate (V), Cu_3SbSe_4 “, *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 685.
- [Pfitzner 1995] Pfitzner A. „ Cu_3SbSe_3 : Synthese und Kristallstruktur“, *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1995) 685-688.
- [Pfitzner 1997] Pfitzner A. „ $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: A temperature-dependent structure investigation“, *Acta Cryst.* **B53** (1997) 337-345.
- [Pfitzner 1998] Pfitzner A. „Disorder of Cu^+ in Cu_3SbS_3 : structural investigations of the high- and low-temperature modification“, *Z. Kristallogr.* **213** (1998) 228-236).
- [Pfitzner 2000] Pfitzner A. „Die präparative Anwendung der Kupfer(I)-halogenid-Matrix zur Synthese neuer Materialien. Untersuchungen an Kupferhalogenid-Addukten und Chalokogenometallaten“, Habilitationsschrift, Universität-Gesamthochschule Siegen, Siegen 2000.
- [Pfitzner 2002] Pfitzner A., Reiser S. „Refinement of the crystal structures of Cu_3PS_4 and Cu_3SbS_4 and a comment on normal tetrahedral structures“ *Z. Kristallogr.* **217** (2002) 51-54.

- [Pinsker 1961] Pinsker Z. G., Alieva A. G. „An electron diffraction study of Cu₃SbS₄“, *Kristallografiya* **6** (1961), 204-209.
- [Razmara 1997] Razmara M. F., Henderson C. M. B., Patrick R. A. D., Bell A. M. T., Charnock J. M. „The crystal chemistry of the solid solution series between chalcostibite (CuSbS₂) and emplectite (CuBiS₂)“, *Miner. Mag.* **61** (1997) 79-88.
- [Rikel 1991] Rikel M., Harmelin M., Prince A. „Ternary Alloys: Arsenic-Copper-Sulfur“ Bd 10.S. 109ff, Wiley-VCH, NewYork-Weinheim/Bergstraße, 1991.
- [Rodriguez 2001] Rodriguez-Lazcano Y., Nair M .T. S., Nair P. K. „Cu₃SbS₂ thin films formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films“, *J. Cryst. Growth* **223** (2001) 399-406.
- [Roduch 2001] Roduch A., „Ternäre und Quaternäre Kupfer-Arsen-Chalkogenide “ Diplomarbeit, Universität Regensburg, Regensburg 2001.
- [Saunders 2003] Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Harrison N.M., Doll K., Civalleri B., Bush I.J., D’Arco P., Llunell M „CRYSTAL03 User’s Manual“, Università di Torino, **2003**.
- [Schön 2001] Schön J. C., Jansen M., „Determination, prediction and understanding of structures, using the energy landscape of chemical systems – Part I“ *Z. Kristallogr.* **216** (2001) 307-325.
Schön J. C., Jansen M., „Determination, prediction and understanding of structures, using the energy landscape of chemical systems – Part II“ *Z. Kristallogr.* **216** (2001) 361-383.
- [Sheldrick 1997] Sheldrick G. M., „SHELX -Program for crystal structure refinement“, Universität Göttingen 1997.

- [Skinner 1972] Skinner B.J., Luce F. D., Makovicky E. „Studies of sulphosalts of copper III. Phases and Phase relations in the system Cu-Sb-S“, *Econ. Geol.* **67** (1972) 924-938.
- [STOE 1996] XShape 1.02, „Crystal optimisation for numerical data absorption correction“, Fa. STOE & Cie, Darmstadt 1996.
- [STOE 1997] X-Red 1.09, STOE Data reduction program, Fa. STOE & Cie. Darmstadt 1997.
- [STOE 2000] Programpaket WinXPow Ver. 1.08, Fa. STOE & Cie, Darmstadt 2000.
- [Takeuchi, 1969] Takeuchi Y., Sadanaga R. „Structural principles and classification of sulfosalts“, *Z. Kristallogr.* **130** (1969) 346-359.
- [Takeuchi 1972] Takeuchi Y., Horiuchi H., „The application of the partial patterson method and the thirteen fold superstructure of Cu₇As₆Se₁₃“, *Z. Kristallogr.* **135** (1972), 93-113.
- [Tatsuka 1973] Tatsuka, K., Morimoto, N., „Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in the Cu-Sb-S system“, *Amer. Mineral.* **58** (1973) 425-434.
- [Wernick 1957] Wernick J. H., Benson K. E., „New semiconducting ternary compounds“, *J. Phys. Chem. Solids*, **3** (1957), 157-158.
- [vanDyck 1979] van Dyck D., Conde C., Amelinckx S., „The diffraction pattern of crystals presenting a digenite type of disorder I. Therotical Considerations“, *Phys. stat. sol.* **56** (1979) 327-334.
- [vanDyck 1980] van Dyck D., Conde-Amiano C., Amelinckx S., „The diffraction pattern of crystals presenting a digenite type of disorder II. The structure of the

digenite related phases derived by means of the cluster theory“, *Phys. stat. sol.* **58** (1980) 451-468.

- [West 1996] West A. R. „Basic solid state chemistry“, Wiley & Sons Ltd, NewYork, 2nd. edition, 1996.
- [Whitfield 1981] Whitfield J. J. „The crystal structure of CuAsSe“, *J. Sol. State Chem.* **39** (1981), 209-214.
- [Whitfield 1984] Whitfield H. J., Olsen A., „The crystal structure of CuAsSe_{0.8}Se_{0.2} and related compounds “, *J. Sol. State Chem.* **55** (1984), 74-82.
- [Wünsch 1966] Wünsch. B. J., Takeuchi Y., Nowacki W. „Refinement of the crystal structure of binnite, Cu₁₂As₄S₁₃“ *Z. Kristallogr.* **123** (1966) 1-20.
- [Wünsch 1964] Wünsch B. J. „The crystal structure of tetraedrite Cu₁₂Sb₄S₁₃“, *Z. Kristallogr.* **119** (1964) 437-453.
- [Xie 1999] Xie Y., Su H., Wan S., Li B., Qian. „A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline CuSbS₂ and Ag₃SbS₃“, *Sol. State Ionics* **123** (1999) 319-324.

9 Anhang

9.1 Verfeinerung von Cu₃AsSe₃

```
Refinement program
structure : Cu3AsSe3 transformiert zum vergleich mit Cu3SbSe3
Cu3AsSe3 in transformierte zelle
The following lines were read as a control data :
=>cycles 999 fofc 1 fsquare 1 iext 1 autkeys 0 useunobs 0 unstab 3 snlrmx 25<=
=>## begin restric block ##<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>dontuse hkl : l=4n<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfx block ##<=
=>## end distfx block ##<=
=>## begin anglefx block ##<=
=>## end anglefx block ##<=
=>## begin torsfx block ##<=
=>## end torsfx block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 999 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F**2
Weight 1/sig(Io)**2 coefficient of instability : 0.03
Reflections with l<3sig(I) will be omitted
reflections hkl : l=4n will not be used in refinement
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Isotropic correction
Extinction type I
Gaussian distribution
For convenience : tensors C(ijk) multiplied by 10**3
                  tensors D(ijkl) multiplied by 10**4
                  tensors E(ijklm) multiplied by 10**5
                  tensors F(ijklmn) multiplied by 10**6
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied

*****
* Radiation *
*****

Radiation type : X-ray tube
```

```
Refinement program
structure : Cu3AsSe3 transformiert zum vergleich mit Cu3SbSe3
Cu3AsSe3 in transformierte zelle
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, l(KAlpha2)/l(KAlpha1) : 0.499
Monochromator - perpendicular setting, glancing angle : 0.00

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters : 15.7366 10.4562 6.7621 90.000 92.930 90.000 Volume : 1111.2
Reciprocal parameters : 0.063629 0.095637 0.148077 90.000 87.070 90.000 Volume : 0.000900

Centrosymmetric space group : P21/m

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
-x 1/2+y -z

f' f'' atomic scattering coefficients
As 0.050 2.006 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
Se -0.093 2.226 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900

F(000) = 1775.

Equations induced by symmetry :
y(As1)=0.25
U12(As1)=0
U23(As1)=0
y(As2)=0.25
U12(As2)=0
U23(As2)=0
y(As3)=0.25
U12(As3)=0
U23(As3)=0
y(As4)=0.25
U12(As4)=0
U23(As4)=0
y(Se1)=0.25
U12(Se1)=0
U23(Se1)=0
y(Se2)=0.25
U12(Se2)=0
```

Refinement program
 structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
 Cu₃AsSe₃ in transformierte zelle
 U23[Se2]=0
 y[Se3]=0.25
 U12[Se3]=0
 U23[Se3]=0
 y[Se4]=0.25
 U12[Se4]=0
 U23[Se4]=0
 y[Cu1]=0.25
 U12[Cu1]=0
 U23[Cu1]=0
 y[Cu3]=0.25
 U12[Cu3]=0
 U23[Cu3]=0

page = 3
 17: 09: 21 05- 02- 05

 * User defined constraints/restraints *

None

 * User defined keep commands *

None

Refinement program
 structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
 Cu₃AsSe₃ in transformierte zelle

page = 4
 17: 09: 21 05- 02- 05

 * Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFq) | nref | sinthl | ext | sc | |
|-----|----|---|---------|---------|-----------|----------|----------|---------|----------|------|--------|----------|-------|---|
| -6 | 0 | 1 | 25.3061 | 21.9848 | 42.9567 | 10.1411 | 3.3213 | 0.8808 | 3.5235 | 263 | # | 0.201184 | 0.999 | 1 |
| -4 | 0 | 1 | 11.8912 | 9.6258 | -16.5823 | -9.9058 | 2.2654 | 0.4345 | 4.7170 | 265 | # | 0.143921 | 1.000 | 1 |
| -1 | 0 | 1 | 17.0118 | 18.7890 | -37.7318 | -0.8906 | -1.7773 | 0.5832 | -3.2069 | 269 | # | 0.082065 | 0.999 | 1 |
| -9 | 1 | 1 | 7.9624 | 6.1870 | -12.0282 | -3.0688 | -1.7754 | 0.4408 | 3.5785 | 302 | # | 0.295951 | 1.000 | 1 |
| -7 | 1 | 1 | 7.6746 | 6.1442 | -12.2043 | -1.7408 | 1.5304 | 0.3626 | 3.7996 | 304 | # | 0.235964 | 1.000 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 10.8536 | 9.1386 | 18.3364 | 0.0026 | 1.7150 | 0.4883 | 3.2345 | 319 | # | 0.272899 | 1.000 | 1 |
| 18 | 1 | 1 | 10.8028 | 4.2949 | -8.4698 | -1.5857 | 6.5079 | 1.4078 | 3.2302 | 329 | # | 0.583135 | 1.000 | 1 |
| 1 | 2 | 1 | 3.4641 | 1.1481 | -2.2563 | -0.4637 | 2.3160 | 0.2798 | 5.5099 | 355 | # | 0.126020 | 1.000 | 1 |
| 9 | 2 | 1 | 17.7848 | 15.0548 | 30.1799 | 1.3568 | 2.7300 | 0.6697 | 3.7633 | 363 | # | 0.314295 | 1.000 | 1 |
| 14 | 2 | 1 | 64.5988 | 82.7049 | -165.4770 | -18.9360 | -18.1062 | 3.0435 | -6.7828 | 368 | # | 0.465172 | 0.996 | 1 |
| 5 | 3 | 1 | 11.8406 | 9.9692 | -20.0028 | -0.2036 | 1.8714 | 0.4413 | 3.9057 | 401 | # | 0.229280 | 1.000 | 1 |
| 5 | 6 | 1 | 20.7629 | 18.4429 | 36.9081 | 2.7699 | 2.3201 | 0.6950 | 3.1518 | 527 | # | 0.338095 | 1.000 | 1 |
| -6 | 1 | 2 | 10.0548 | 8.6045 | -17.1857 | -1.6504 | 1.4504 | 0.3641 | 3.6963 | 807 | # | 0.240337 | 1.000 | 1 |
| 3 | 1 | 2 | 6.1887 | 4.6604 | -8.7912 | -3.1853 | 1.5283 | 0.3519 | 3.8069 | 816 | # | 0.186461 | 1.000 | 1 |
| -5 | 3 | 2 | 19.2458 | 17.1712 | 33.8116 | 6.6611 | 2.0746 | 0.6182 | 3.1752 | 894 | # | 0.255739 | 1.000 | 1 |
| -11 | 1 | 3 | 19.7231 | 16.7467 | -33.5248 | -2.3206 | 2.9764 | 0.8469 | 3.2494 | 1299 | # | 0.407612 | 1.000 | 1 |
| -6 | 3 | 3 | 5.1769 | 2.9775 | 5.5374 | 2.2413 | 2.1994 | 0.5165 | 3.3538 | 1387 | # | 0.319403 | 1.000 | 1 |
| -11 | 5 | 3 | 15.4078 | 12.1943 | -24.4014 | -1.7984 | 3.2135 | 0.9113 | 3.1587 | 1462 | # | 0.470135 | 1.000 | 1 |
| 8 | 1 | 5 | 20.0225 | 15.9957 | 31.8932 | 3.6109 | 4.0268 | 0.9390 | 3.8573 | 2223 | # | 0.462320 | 1.000 | 1 |
| -16 | 2 | 5 | 13.7405 | 10.0851 | 19.7099 | 4.5790 | 3.6553 | 1.0287 | 3.0808 | 2237 | # | 0.621321 | 1.000 | 1 |
| -5 | 2 | 5 | 7.0000 | 2.1649 | -3.0437 | -3.0987 | 4.8351 | 0.6290 | 5.0326 | 2248 | # | 0.406783 | 1.000 | 1 |
| -8 | 8 | 5 | 10.3537 | 3.2544 | 6.4537 | 0.9921 | 7.0993 | 1.4392 | 3.2416 | 2448 | # | 0.581835 | 1.000 | 1 |
| -5 | 11 | 5 | 22.7947 | 18.5480 | 36.8216 | 5.4198 | 4.2467 | 1.2591 | 3.0585 | 2522 | # | 0.658032 | 1.000 | 1 |
| 3 | 11 | 5 | 13.1833 | 6.0111 | 11.9816 | 1.3768 | 7.1722 | 1.4215 | 3.6731 | 2530 | # | 0.653026 | 1.000 | 1 |
| 3 | 0 | 6 | 12.3935 | 5.0207 | -9.9838 | -1.3394 | 7.3729 | 1.0071 | 5.1432 | 2564 | # | 0.459112 | 1.000 | 1 |
| -5 | 3 | 9 | 11.7729 | 4.7163 | 9.3476 | 1.4704 | 7.0565 | 1.5485 | 3.1913 | 3299 | # | 0.692144 | 1.000 | 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program
structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
Cu₃AsSe₃ in transformierte zelle

page = 5
17: 09: 21 05-02-05

Statistics as a function of sin(th)/lambda
sin(th)/lambda

| | | | | | | | | | |
|-------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | limits | 0.330380 | 0.424429 | 0.486649 | 0.539233 | 0.585588 | 0.624327 | 0.664780 | 0.703552 |
| number + | 165 | 133 | 132 | 146 | 152 | 129 | 155 | 161 | |
| - | 114 | 121 | 138 | 139 | 125 | 102 | 79 | 85 | |
| toget her | 279 | 254 | 270 | 285 | 277 | 231 | 234 | 246 | |
| av. wdFq | 1.6721 | 1.1693 | 1.1210 | 0.8449 | 0.8784 | 0.8669 | 1.0476 | 0.9265 | |
| numerator + | 253.4 | 151.0 | 141.1 | 161.2 | 171.0 | 167.9 | 247.8 | 243.5 | |
| - | 142.2 | 150.5 | 175.4 | 146.0 | 130.9 | 104.9 | 97.6 | 94.2 | |
| toget her | 395.6 | 301.5 | 316.5 | 307.2 | 301.8 | 272.8 | 345.4 | 337.8 | |
| denominator | 17076.8 | 11556.5 | 12199.6 | 10925.3 | 9003.0 | 7549.5 | 7880.1 | 7442.9 | |
| R factor | 2.32 | 2.61 | 2.59 | 2.81 | 3.35 | 3.61 | 4.38 | 4.54 | |

| | | | | | | |
|--|-----------|-------------------|--|-----------------------------|--|---------------------------------|
| | f i n a l | c h e c k | | s i n (t h) / l a m b d a | | s t r u c t u r e f a c t o r s |
| | | number + | | 1173 | | 1173 |
| | | - | | 903 | | 903 |
| | | toget her | | 2076 | | 2076 |
| | | nume r a t o r + | | 1536.9 | | 1536.9 |
| | | - | | - 1041.8 | | - 1041.8 |
| | | toget her | | 2578.7 | | 2578.7 |
| | | denom i n a t o r | | 83633.7 | | 83633.7 |
| | | R f a c t o r | | 3.08 | | 3.08 |

| | | | |
|-------------|----------|---------|---------|
| final check | number + | 1173 | 1173 |
| - | 903 | 903 | 903 |
| toget her | 2076 | 2076 | 2076 |
| numerator + | 1536.9 | 1536.9 | 1536.9 |
| - | 1041.8 | 1041.8 | 1041.8 |
| toget her | 2578.7 | 2578.7 | 2578.7 |
| denominator | 83633.7 | 83633.7 | 83633.7 |
| R factor | 3.08 | 3.08 | 3.08 |

* R-factors overview *

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|------|------|------|------|-----|---------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|-------|
| Cycle | Robs | Rwobs | Rall | Rwll | nobs | nall | np | nall/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av | ch/su | max | ch/su |
| 0 | 3.08 | 8.84 | 3.08 | 8.84 | 2076 | 2076 | 151 | 13.7 | 0 | 1.0000 | 1.08 | 1.08 | 0.0012 | 0.0081 | for x[Se6] | |
| 1 | 3.08 | 8.84 | 3.08 | 8.84 | 2076 | 2076 | 151 | 13.7 | 0 | | | | | | | |

Refinement program
structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
Cu₃AsSe₃ in transformierte zelle

page = 6
17: 09: 21 05-02-05

* Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M00 file

| | | | | | | | |
|----|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | scale6 | ch/su |
| 0 | 0.248428* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| 1 | 0.248429 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| su | 0.001259 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |

| | | |
|----|-----------|-------|
| | giso | ch/su |
| 0 | 0.054282* | 0.00 |
| 1 | 0.054282 | |
| su | 0.008376 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| As1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.116607* | 0.250000 | 0.884824 | 0.007911 | 0.009897 | 0.012434 | 0.000000 | -0.002266 | 0.000000 | 0.010176 | 0.01 |
| 1 | 0.500000 | 0.116607 | 0.250000 | 0.884824 | 0.007911 | 0.009897 | 0.012434 | 0.000000 | -0.002266 | 0.000000 | 0.010176 | |
| su | 0.000000 | 0.000061 | 0.000000 | 0.000141 | 0.000431 | 0.000477 | 0.000448 | 0.000000 | 0.000334 | 0.000000 | 0.000262 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| As2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.632630 | 0.250000 | 0.861462* | 0.007056 | 0.011265 | 0.016120 | 0.000000 | 0.000106 | 0.000000 | 0.011497 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.632630 | 0.250000 | 0.861462 | 0.007056 | 0.011265 | 0.016120 | 0.000000 | 0.000106 | 0.000000 | 0.011497 | |
| su | 0.000000 | 0.000058 | 0.000000 | 0.000138 | 0.000430 | 0.000486 | 0.000477 | 0.000000 | 0.000348 | 0.000000 | 0.000269 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| As3 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.376590* | 0.250000 | 0.596165 | 0.008295 | 0.013647 | 0.014618 | 0.000000 | 0.000659 | 0.000000 | 0.012184 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.376590 | 0.250000 | 0.596165 | 0.008295 | 0.013647 | 0.014618 | 0.000000 | 0.000659 | 0.000000 | 0.012184 | |
| su | 0.000000 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000138 | 0.000435 | 0.000503 | 0.000461 | 0.000000 | 0.000343 | 0.000000 | 0.000270 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| As4 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.873348* | 0.250000 | 0.686818 | 0.006955 | 0.009677 | 0.018046 | 0.000000 | 0.001428 | 0.000000 | 0.011532 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.873348 | 0.250000 | 0.686818 | 0.006955 | 0.009677 | 0.018046 | 0.000000 | 0.001428 | 0.000000 | 0.011532 | |
| su | 0.000000 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000145 | 0.000428 | 0.000469 | 0.000477 | 0.000000 | 0.000347 | 0.000000 | 0.000265 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| Se1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.005332 | 0.250000 | 0.111215* | 0.009087 | 0.011081 | 0.013023 | 0.000000 | -0.001232 | 0.000000 | 0.011125 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.005332 | 0.250000 | 0.111215 | 0.009087 | 0.011081 | 0.013023 | 0.000000 | -0.001232 | 0.000000 | 0.011125 | |
| su | 0.000000 | 0.000058 | 0.000000 | 0.000130 | 0.000430 | 0.000463 | 0.000451 | 0.000000 | 0.000327 | 0.000000 | 0.000259 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| Se2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.544979* | 0.250000 | 0.148351 | 0.010461 | 0.014745 | 0.011290 | 0.000000 | -0.000710 | 0.000000 | 0.012209 | 0.01 |
| 1 | 0.500000 | 0.544979 | 0.250000 | 0.148351 | 0.010461 | 0.014745 | 0.011290 | 0.000000 | -0.000710 | 0.000000 | 0.012209 | |
| su | 0.000000 | 0.000059 | 0.000000 | 0.000130 | 0.000442 | 0.000497 | 0.000446 | 0.000000 | 0.000332 | 0.000000 | 0.000267 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| Se3 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.250372* | 0.250000 | 0.374149 | 0.010560 | 0.012346 | 0.012357 | 0.000000 | -0.000585 | 0.000000 | 0.011794 | -0.01 |
| 1 | 0.500000 | 0.250372 | 0.250000 | 0.374149 | 0.010560 | 0.012346 | 0.012357 | 0.000000 | -0.000585 | 0.000000 | 0.011794 | |
| su | 0.000000 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000134 | 0.000441 | 0.000463 | 0.000445 | 0.000000 | 0.000336 | 0.000000 | 0.000260 | |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|----------|-----------|-----------|------------|----------|--------|--|
| Refinement program | | | | | | | | | | | | | |
| structure : Cu ₃ AsSe ₃ transformiert zum Vergleich mit Cu ₃ SbSe ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Cu ₃ AsSe ₃ in transformierte zelle | | | | | | | | | | | | | |
| 17: 09: 21 05- 02- 05 page = 7 | | | | | | | | | | | | | |
| Se4 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 0.500000 | 0.776106* | 0.250000 | 0.391332 | 0.013970 | 0.011980 | 0.014749 | 0.000000 | -0.001922 | 0.000000 | 0.013657 | 0.00 | |
| 1 | 0.500000 | 0.776106 | 0.250000 | 0.391332 | 0.013970 | 0.011980 | 0.014749 | 0.000000 | -0.001922 | 0.000000 | 0.013657 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000062 | 0.000000 | 0.000139 | 0.000462 | 0.000471 | 0.000462 | 0.000000 | 0.000352 | 0.000000 | 0.000269 | | |
| Se5 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.077708 | 0.074005* | 0.662272 | 0.011293 | 0.009809 | 0.012069 | -0.000883 | 0.000229 | 0.000248 | 0.011070 | 0.00 | |
| 1 | 1.000000 | 0.077708 | 0.074005 | 0.662272 | 0.011293 | 0.009809 | 0.012069 | -0.000883 | 0.000229 | 0.000248 | 0.011070 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000042 | 0.000062 | 0.000091 | 0.000331 | 0.000342 | 0.000327 | 0.000242 | 0.000241 | 0.000231 | 0.000193 | | |
| Se6 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.568353* | 0.076305 | 0.669285 | 0.010050 | 0.010653 | 0.013073 | 0.000283 | -0.000083 | 0.000318 | 0.011282 | 0.01 | |
| 1 | 1.000000 | 0.568353 | 0.076305 | 0.669285 | 0.010050 | 0.010653 | 0.013073 | 0.000283 | -0.000083 | 0.000318 | 0.011282 | 0.01 | |
| su | 0.000000 | 0.000043 | 0.000063 | 0.000091 | 0.000322 | 0.000346 | 0.000328 | 0.000248 | 0.000240 | 0.000231 | 0.000192 | | |
| Se7 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.175210 | 0.562617* | 0.145738 | 0.010379 | 0.009610 | 0.016381 | 0.000239 | -0.001134 | -0.001321 | 0.012185 | 0.00 | |
| 1 | 1.000000 | 0.175210 | 0.562617 | 0.145738 | 0.010379 | 0.009610 | 0.016381 | 0.000239 | -0.001134 | -0.001321 | 0.012185 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000044 | 0.000062 | 0.000099 | 0.000329 | 0.000327 | 0.000338 | 0.000249 | 0.000249 | 0.000246 | 0.000192 | | |
| Se8 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.666090 | 0.581277* | 0.180050 | 0.015300 | 0.010027 | 0.012962 | -0.000018 | 0.000026 | -0.000021 | 0.012787 | 0.00 | |
| 1 | 1.000000 | 0.666090 | 0.581277 | 0.180050 | 0.015300 | 0.010027 | 0.012962 | -0.000018 | 0.000026 | -0.000021 | 0.012787 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000045 | 0.000064 | 0.000095 | 0.000356 | 0.000345 | 0.000328 | 0.000257 | 0.000254 | 0.000238 | 0.000199 | | |
| Qu1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 0.500000 | 0.091141 | 0.250000 | 0.418981* | 0.032945 | 0.025745 | 0.014332 | 0.000000 | -0.002339 | 0.000000 | 0.024462 | 0.00 | |
| 1 | 0.500000 | 0.091141 | 0.250000 | 0.418981 | 0.032945 | 0.025745 | 0.014332 | 0.000000 | -0.002339 | 0.000000 | 0.024462 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000094 | 0.000000 | 0.000188 | 0.000833 | 0.000775 | 0.000646 | 0.000000 | 0.000557 | 0.000000 | 0.000437 | | |
| Qu3 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 0.500000 | 0.267180* | 0.250000 | 0.024347 | 0.023252 | 0.027398 | 0.019106 | 0.000000 | 0.007006 | 0.000000 | 0.026383 | 0.00 | |
| 1 | 0.500000 | 0.267180 | 0.250000 | 0.024347 | 0.023252 | 0.027398 | 0.019106 | 0.000000 | 0.007006 | 0.000000 | 0.026383 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000089 | 0.000000 | 0.000194 | 0.000741 | 0.000848 | 0.000659 | 0.000000 | 0.000550 | 0.000000 | 0.000436 | | |
| Qu5 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.046420* | 0.036997 | 0.232279 | 0.016383 | 0.016771 | 0.044547 | 0.002248 | 0.008072 | 0.005706 | 0.025678 | 0.01 | |
| 1 | 1.000000 | 0.046420 | 0.036997 | 0.232279 | 0.016383 | 0.016771 | 0.044547 | 0.002248 | 0.008072 | 0.005706 | 0.025678 | 0.01 | |
| su | 0.000000 | 0.000061 | 0.000090 | 0.000151 | 0.000505 | 0.000505 | 0.000648 | 0.000363 | 0.000434 | 0.000406 | 0.000322 | | |
| Qu6 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.817396 | 0.070686 | 0.210349 | 0.097982 | 0.053677 | 0.031698 | 0.055214 | -0.023663 | -0.019235* | 0.062041 | 0.00 | |
| 1 | 1.000000 | 0.817396 | 0.070686 | 0.210349 | 0.097982 | 0.053677 | 0.031698 | 0.055214 | -0.023663 | -0.019235 | 0.062041 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000187 | 0.000255 | 0.000237 | 0.001382 | 0.000905 | 0.000654 | 0.000908 | 0.000725 | 0.000568 | 0.000594 | | |
| Qu6 | C111 | C112 | C113 | C122 | C123 | C133 | C222 | C223 | C233 | C333 | ch/ su | | |
| 0 | 0.009545 | 0.008080 | -0.005664 | 0.007066 | -0.004566* | 0.002807 | 0.006217 | -0.004206 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 | | |
| 1 | 0.009545 | 0.008080 | -0.005664 | 0.007066 | -0.004566 | 0.002807 | 0.006218 | -0.004206 | 0.000000 | 0.000000 | | | |
| su | 0.000420 | 0.000348 | 0.000369 | 0.000393 | 0.000343 | 0.000545 | 0.000756 | 0.000492 | 0.000000 | 0.000000 | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|--|
| Refinement program | | | | | | | | | | | | | |
| structure : Cu ₃ AsSe ₃ transformiert zum Vergleich mit Cu ₃ SbSe ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Cu ₃ AsSe ₃ in transformierte zelle | | | | | | | | | | | | | |
| 17: 09: 21 05- 02- 05 page = 8 | | | | | | | | | | | | | |
| Qu7 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.299913 | 0.037144 | 0.294044* | 0.013585 | 0.016526 | 0.031274 | 0.002075 | -0.000709 | -0.002651 | 0.020525 | 0.00 | |
| 1 | 1.000000 | 0.299913 | 0.037144 | 0.294044 | 0.013585 | 0.016527 | 0.031274 | 0.002075 | -0.000710 | -0.002651 | 0.020525 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000060 | 0.000090 | 0.000142 | 0.000453 | 0.000500 | 0.000518 | 0.000353 | 0.000367 | 0.000372 | 0.000284 | | |
| Qu8 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.647042* | 0.112980 | 0.377219 | 0.030686 | 0.021382 | 0.020754 | -0.002893 | 0.006466 | -0.000253 | 0.024098 | 0.00 | |
| 1 | 1.000000 | 0.647042 | 0.112980 | 0.377219 | 0.030686 | 0.021382 | 0.020754 | -0.002893 | 0.006466 | -0.000253 | 0.024098 | 0.00 | |
| su | 0.000000 | 0.000064 | 0.000091 | 0.000129 | 0.000555 | 0.000523 | 0.000471 | 0.000406 | 0.000397 | 0.000366 | 0.000300 | | |
| Qu9 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | |
| 0 | 1.000000 | 0.434983* | 0.094561 | 0.089384 | 0.021234 | 0.028304 | 0.022878 | -0.010065 | -0.003089 | 0.007133 | 0.024283 | -0.01 | |
| 1 | 1.000000 | 0.434983 | 0.094561 | 0.089384 | 0.021234 | 0.028304 | 0.022878 | -0.010064 | -0.003089 | 0.007133 | 0.024283 | -0.01 | |
| su | 0.000000 | 0.000062 | 0.000097 | 0.000134 | 0.000523 | 0.000541 | 0.000500 | 0.000405 | 0.000378 | 0.000385 | 0.000302 | | |
| There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle | | | | | | | | | | | | | |
| Program started at 17:09:21 ended at 17:09:24 cpu time : 2.74 | | | | | | | | | | | | | |

9.2 Abstände und Winkel in Cu₃AsSe₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum vergleich mit Cu₃SbSe₃
Cu₃AsSe₃ transformiert zum vergleich mit Cu₃SbSe₃
The following lines were read as a control data :
=>angles 1 lstype 1<=
=>end<=

page = 1
17:34:00 05-02-05

* Structure data *

Cell parameters : 15.7366 10.4562 6.7621 90.000 92.930 90.000 Volume : 1111.2
Reciprocal parameters : 0.063629 0.095637 0.148077 90.000 87.070 90.000 Volume : 0.000900

Centrosymmetric space group : P21/m

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
-x 1/2+y -z
f f' atomic scattering coefficients

| | f | f' |
|----|--------|-------|
| As | 0.050 | 2.006 |
| Cu | 0.320 | 1.265 |
| Se | -0.093 | 2.226 |

Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included

| no | atom | xf | yf | zf | sigxf | sigyf | sigzf | x | y | z | Uiso | |
|----|------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|--------|--------|------------|
| 1 | As1 | ++ | 0.116607 | 0.250000 | 0.884824 | 0.000061 | 0.000000 | 0.000141 | 1.5292 | 2.6140 | 5.9754 | 0.0102(0) |
| 2 | As2 | ++ | 0.632630 | 0.250000 | 0.861462 | 0.000058 | 0.000000 | 0.000138 | 9.8577 | 2.6140 | 5.8177 | 0.0115(0) |
| 3 | As3 | ++ | 0.376590 | 0.250000 | 0.596165 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000138 | 5.7202 | 2.6140 | 4.0261 | 0.0122(0) |
| 4 | As4 | ++ | 0.873348 | 0.250000 | 0.686818 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000145 | 13.5061 | 2.6140 | 4.6383 | 0.0115(0) |
| 5 | Se1 | ++ | 0.005332 | 0.250000 | 0.111215 | 0.000058 | 0.000000 | 0.000130 | 0.0455 | 2.6140 | 0.7511 | 0.0111(0) |
| 6 | Se2 | ++ | 0.544979 | 0.250000 | 0.148351 | 0.000059 | 0.000000 | 0.000130 | 8.5248 | 2.6140 | 1.0019 | 0.0122(0) |
| 7 | Se3 | ++ | 0.250372 | 0.250000 | 0.374149 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000134 | 3.8107 | 2.6140 | 2.5267 | 0.0118(0) |
| 8 | Se4 | ++ | 0.776106 | 0.250000 | 0.391332 | 0.000062 | 0.000000 | 0.000139 | 12.0780 | 2.6140 | 2.6428 | 0.0137(0) |
| 9 | Se5 | ++ | 0.077708 | 0.074005 | 0.662272 | 0.000042 | 0.000062 | 0.000091 | 0.9939 | 0.7738 | 4.4725 | 0.0111(0) |
| 10 | Se6 | ++ | 0.568353 | 0.076305 | 0.669285 | 0.000043 | 0.000063 | 0.000091 | 8.7126 | 0.7979 | 4.5199 | 0.0113(0) |
| 11 | Se7 | ++ | 0.175210 | 0.562617 | 0.145738 | 0.000044 | 0.000062 | 0.000099 | 2.7068 | 5.8828 | 0.9842 | 0.0122(0) |
| 12 | Se8 | ++ | 0.666090 | 0.581277 | 0.180050 | 0.000045 | 0.000064 | 0.000095 | 10.4198 | 6.0779 | 1.2159 | 0.0128(0) |
| 13 | Cu1 | ++ | 0.091141 | 0.250000 | 0.418981 | 0.000094 | 0.000000 | 0.000188 | 1.2894 | 2.6140 | 2.8295 | 0.0245(0) |
| 14 | Cu3 | ++ | 0.287180 | 0.250000 | 0.024347 | 0.000089 | 0.000000 | 0.000194 | 4.1961 | 2.6140 | 0.1644 | 0.0264(0) |
| 15 | Cu5 | ++ | 0.046420 | 0.036997 | 0.232279 | 0.000061 | 0.000090 | 0.000151 | 0.6502 | 0.3868 | 1.5686 | 0.0257(0) |
| 16 | Cu6 | ++ | 0.817396 | 0.070686 | 0.210349 | 0.000187 | 0.000255 | 0.000237 | 12.7903 | 0.7391 | 1.4205 | 0.0620(0) |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum vergleich mit Cu₃SbSe₃
Cu₃AsSe₃ transformiert zum vergleich mit Cu₃SbSe₃

page = 2
17:34:00 05-02-05

17 Cu7 ++ 0.298913 0.037144 0.294044 0.000060 0.000090 0.000142 4.6180 0.3884 1.9858 0.0205(0)
18 Cu8 ++ 0.647042 0.112980 0.377219 0.000064 0.000091 0.000129 10.0519 1.1813 2.5475 0.0241(0)
19 Cu9 ++ 0.434983 0.094561 0.089384 0.000062 0.000097 0.000134 6.8143 0.9887 0.6036 0.0243(0)

Full coordination of atoms will be printed
The results will be printed in one column with symmetry codes

Distances and angles will be calculated

Limits for atom type : As from 0.000 to 3.000
Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
Limits for atom type : Se from 0.000 to 3.000

Distances and angles concerning atom As1

| Atom1-Atom2 | Distance (Å) | Angle (°) |
|-------------|--------------|------------------------|
| As1-Se1 | 2.3841(13) | 2nd: Se1#0,0,1 x,y,1+z |
| Se1-As1-Se5 | 103.13(3) | 3rd: Se5 x,y,z |
| Se1-As1-Se5 | 103.13(3) | 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z |
| Se1-As1-Cu3 | 118.02(5) | 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z |
| As1-Se5 | 2.4355(9) | 2nd: Se5 x,y,z |
| Se5-As1-Se5 | 98.15(4) | 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z |
| Se5-As1-Cu3 | 115.83(4) | 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z |
| As1-Se5 | 2.4355(9) | 2nd: Se5#s-2 x,1/2-y,z |
| Se5-As1-Se5 | 98.15(4) | 3rd: Se5 x,y,z |
| Se5-As1-Cu3 | 115.83(4) | 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z |
| As1-Cu3 | 2.5052(17) | 2nd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z |

Distances and angles concerning atom As2

| Atom1-Atom2 | Distance (Å) | Angle (°) |
|-------------|--------------|------------------------|
| As2-Se2 | 2.4371(13) | 2nd: Se2#0,0,1 x,y,1+z |
| Se2-As2-Se6 | 100.90(3) | 3rd: Se6 x,y,z |
| Se2-As2-Se6 | 100.90(3) | 3rd: Se6#s-2 x,1/2-y,z |
| As2-Se6 | 2.4241(9) | 2nd: Se6 x,y,z |
| Se6-As2-Se6 | 97.05(4) | 3rd: Se6#s-2 x,1/2-y,z |
| As2-Se6 | 2.4241(9) | 2nd: Se6#s-2 x,1/2-y,z |
| Se6-As2-Se6 | 97.05(4) | 3rd: Se6 x,y,z |

Distances and angles concerning atom As3

| Atom1-Atom2 | Distance (Å) | Angle (°) |
|-------------|--------------|-----------------------------------|
| As3-Se3 | 2.4278(13) | 2nd: Se3 x,y,z |
| Se3-As3-Se8 | 98.11(4) | 3rd: Se8#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z |
| Se3-As3-Se8 | 98.11(4) | 3rd: Se8#s2t1,-1,1 1-x,-1/2+y,1-z |
| As3-Se8 | 2.4408(9) | 2nd: Se8#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z |
| Se8-As3-Se8 | 92.57(4) | 3rd: Se8#s2t1,-1,1 1-x,-1/2+y,1-z |
| As3-Se8 | 2.4408(9) | 2nd: Se8#s2t1,-1,1 1-x,-1/2+y,1-z |
| Se8-As3-Se8 | 92.57(4) | 3rd: Se8#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z |

Distances and angles concerning atom As4

| Atom1-Atom2 | Distance (Å) | Angle (°) |
|-------------|--------------|-----------------------------------|
| As4-Se4 | 2.4539(13) | 2nd: Se4 x,y,z |
| Se4-As4-Se7 | 100.56(3) | 3rd: Se7#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z |
| Se4-As4-Se7 | 100.56(3) | 3rd: Se7#s2t1,-1,1 1-x,-1/2+y,1-z |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
 Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
 17: 34: 00 page = 3
 05-02-05

As4-Se7 2.4069(9) 108.98(4) 2nd: Se7#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 Se7-As4-Se7 2.4069(9) 108.98(4) 3rd: Se7#s2t1,-1,1 1-x,-1/2+y,1-z
 As4-Se7 2.4069(9) 108.98(4) 2nd: Se7#s2t1,-1,1 1-x,-1/2+y,1-z
 Se7-As4-Se7 2.4069(9) 108.98(4) 3rd: Se7#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z

Distances and angles concerning atom Se1

Se1-As1 2.3841(13) 2nd: As1#0,0,-1 x,y,-1+z
 As1-Se1-Cu1 98.99(5) 3rd: Cu1 x,y,z
 As1-Se1-Cu5 91.41(3) 3rd: Cu5 x,y,z
 As1-Se1-Cu5 91.41(3) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Se1-Cu1 2.4222(16) 2nd: Cu1 x,y,z
 Cu1-Se1-Cu5 65.58(3) 3rd: Cu5 x,y,z
 Cu1-Se1-Cu5 65.58(3) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Se1-Cu5 2.4484(10) 2nd: Cu5 x,y,z
 Cu5-Se1-Cu5 130.92(5) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Se1-Cu5 2.4484(10) 2nd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu5-Se1-Cu5 130.92(5) 3rd: Cu5 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se2

Se2-As2 2.4371(13) 2nd: As2#0,0,-1 x,y,-1+z
 As2-Se2-Cu8 96.67(4) 3rd: Cu8 x,y,z
 As2-Se2-Cu8 96.67(4) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 As2-Se2-Cu9 107.54(4) 3rd: Cu9 x,y,z
 As2-Se2-Cu9 107.54(4) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
 Se2-Cu8 2.6026(12) 2nd: Cu8 x,y,z
 Cu8-Se2-Cu8 66.80(4) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Cu8-Se2-Cu9 98.30(3) 3rd: Cu9 x,y,z
 Cu8-Se2-Cu9 153.14(5) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
 Se2-Cu8 2.6026(12) 2nd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Cu8-Se2-Cu8 66.80(4) 3rd: Cu8 x,y,z
 Cu8-Se2-Cu9 153.14(5) 3rd: Cu9 x,y,z
 Cu8-Se2-Cu9 98.30(3) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
 Se2-Cu9 2.3930(12) 2nd: Cu9 x,y,z
 Cu9-Se2-Cu9 85.56(4) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
 Se2-Cu9 2.3930(12) 2nd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
 Cu9-Se2-Cu9 85.56(4) 3rd: Cu9 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se3

Se3-As3 2.4278(13) 2nd: As3 x,y,z
 As3-Se3-Cu1 135.01(5) 3rd: Cu1 x,y,z
 As3-Se3-Cu3 118.87(6) 3rd: Cu3 x,y,z
 As3-Se3-Cu7 82.88(3) 3rd: Cu7 x,y,z
 As3-Se3-Cu7 82.88(3) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se3-Cu1 2.5394(18) 2nd: Cu1 x,y,z
 Cu1-Se3-Cu3 106.11(6) 3rd: Cu3 x,y,z
 Cu1-Se3-Cu7 110.89(3) 3rd: Cu7 x,y,z
 Cu1-Se3-Cu7 110.89(3) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se3-Cu3 2.3935(16) 2nd: Cu3 x,y,z
 Cu3-Se3-Cu7 74.14(3) 3rd: Cu7 x,y,z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
 Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
 17: 34: 00 page = 4
 05-02-05

Cu3-Se3-Cu7 74.14(3) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se3-Cu7 2.4286(10) 2nd: Cu7 x,y,z
 Cu7-Se3-Cu7 132.83(5) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se3-Cu7 2.4286(10) 2nd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Cu7-Se3-Cu7 132.83(5) 3rd: Cu7 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se4

Se4-As4 2.4539(13) 2nd: As4 x,y,z
 As4-Se4-Cu6 104.28(6) 3rd: Cu6 x,y,z
 As4-Se4-Cu6 104.28(6) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 As4-Se4-Cu8 120.40(4) 3rd: Cu8 x,y,z
 As4-Se4-Cu8 120.40(4) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Se4-Cu6 2.349(3) 2nd: Cu6 x,y,z
 Cu6-Se4-Cu6 105.93(9) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 Cu6-Se4-Cu8 76.52(8) 3rd: Cu8 x,y,z
 Cu6-Se4-Cu8 133.47(8) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Se4-Cu6 2.349(3) 2nd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 Cu6-Se4-Cu6 105.93(9) 3rd: Cu6 x,y,z
 Cu6-Se4-Cu8 133.47(8) 3rd: Cu8 x,y,z
 Cu6-Se4-Cu8 76.52(8) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Se4-Cu8 2.4833(13) 2nd: Cu8 x,y,z
 Cu8-Se4-Cu8 70.47(4) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Se4-Cu8 2.4833(13) 2nd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Cu8-Se4-Cu8 70.47(4) 3rd: Cu8 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se5

Se5-As1 2.4355(9) 2nd: As1 x,y,z
 As1-Se5-Cu1 79.76(3) 3rd: Cu1 x,y,z
 As1-Se5-Cu5 137.08(4) 3rd: Cu5 x,y,z
 As1-Se5-Cu5 111.27(4) 3rd: Cu5#s-1t0,0,1 -x,-y,1-z
 As1-Se5-Cu6 96.28(6) 3rd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se5-Cu1 2.4846(11) 2nd: Cu1 x,y,z
 Cu1-Se5-Cu5 57.32(3) 3rd: Cu5 x,y,z
 Cu1-Se5-Cu5 130.54(5) 3rd: Cu5#s-1t0,0,1 -x,-y,1-z
 Cu1-Se5-Cu6 129.24(8) 3rd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se5-Cu5 2.9496(12) 2nd: Cu5 x,y,z
 Cu5-Se5-Cu5 97.55(4) 3rd: Cu5#s-1t0,0,1 -x,-y,1-z
 Cu5-Se5-Cu6 110.66(5) 3rd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se5-Cu5 2.4111(12) 2nd: Cu5#s-1t0,0,1 -x,-y,1-z
 Cu5-Se5-Cu5 97.55(4) 3rd: Cu5 x,y,z
 Cu5-Se5-Cu6 98.34(7) 3rd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se5-Cu6 2.369(3) 2nd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z

Distances and angles concerning atom Se6

Se6-As2 2.4241(9) 2nd: As2 x,y,z
 As2-Se6-Cu7 88.87(4) 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 As2-Se6-Cu8 95.86(4) 3rd: Cu8 x,y,z
 As2-Se6-Cu8 102.37(4) 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se6-Cu7 2.3903(12) 2nd: Cu7#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
17: 34: 00 page = 5
05-02-05

| | | | | |
|-------------|------------|--------------------|------------|--|
| Cu7-Se6-Cu8 | 71.66(4) | 3rd: Cu8 | x,y,z | |
| Cu7-Se6-Cu9 | 67.21(4) | 3rd: Cu9#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu8 | 2.4147(11) | 2nd: Cu8 | x,y,z | |
| Cu8-Se6-Cu9 | 134.26(4) | 3rd: Cu9#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu9 | 2.4221(12) | 2nd: Cu9#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |

Distances and angles concerning atom Se7

| | | | | |
|-------------|------------|--------------------|--------------|--|
| Se7-As4 | 2.4069(9) | 2nd: As4#s-1t1,1,1 | 1-x,1-y,1-z | |
| As4-Se7-Cu5 | 86.89(4) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| As4-Se7-Cu6 | 118.20(7) | 3rd: Cu6#s-2 | 1-x,1/2+y,-z | |
| As4-Se7-Cu7 | 115.49(4) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se7-Cu5 | 2.3783(12) | 2nd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu5-Se7-Cu6 | 110.20(8) | 3rd: Cu6#s-2 | 1-x,1/2+y,-z | |
| Cu5-Se7-Cu7 | 113.35(4) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se7-Cu6 | 2.4181(18) | 2nd: Cu6#s-2 | 1-x,1/2+y,-z | |
| Cu6-Se7-Cu7 | 110.60(8) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se7-Cu7 | 2.3966(11) | 2nd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |

Distances and angles concerning atom Se8

| | | | | |
|-------------|------------|--------------------|--------------|--|
| Se8-As3 | 2.4408(9) | 2nd: As3#s-1t1,1,1 | 1-x,1-y,1-z | |
| As3-Se8-Cu3 | 88.25(4) | 3rd: Cu3#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,z | |
| As3-Se8-Cu6 | 127.69(5) | 3rd: Cu6#s-2 | x,1/2-y,z | |
| As3-Se8-Cu8 | 102.48(4) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| As3-Se8-Cu9 | 103.89(4) | 3rd: Cu9#s-2t1,0,0 | 1-x,1/2+y,-z | |
| Se8-Cu3 | 2.5048(12) | 2nd: Cu3#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,z | |
| Cu3-Se8-Cu6 | 93.43(6) | 3rd: Cu6#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Se8-Cu8 | 161.47(5) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Se8-Cu9 | 79.49(4) | 3rd: Cu9#s-2t1,0,0 | 1-x,1/2+y,-z | |
| Se8-Cu6 | 2.861(3) | 2nd: Cu6#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu6-Se8-Cu9 | 68.04(6) | 3rd: Cu9#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu6-Se8-Cu8 | 127.83(5) | 3rd: Cu8#s-2 | 1-x,1/2+y,-z | |
| Se8-Cu8 | 2.4564(11) | 2nd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Se8-Cu9 | 111.81(4) | 3rd: Cu9#s-2t1,0,0 | 1-x,1/2+y,-z | |
| Se8-Cu9 | 2.3606(11) | 2nd: Cu9#s-2t1,0,0 | 1-x,1/2+y,-z | |

Distances and angles concerning atom Cu1

| | | | | |
|-------------|------------|--------------|-----------|--|
| Cu1-Se1 | 2.4222(16) | 2nd: Se1 | x,y,z | |
| Se1-Cu1-Se3 | 114.05(6) | 3rd: Se3 | x,y,z | |
| Se1-Cu1-Se5 | 120.42(4) | 3rd: Se5 | x,y,z | |
| Se1-Cu1-Se5 | 120.42(4) | 3rd: Se5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se1-Cu1-Cu5 | 57.69(3) | 3rd: Cu5 | x,y,z | |
| Se1-Cu1-Cu5 | 57.69(3) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-Se3 | 2.5394(18) | 2nd: Se3 | x,y,z | |
| Se3-Cu1-Se5 | 101.36(5) | 3rd: Se5 | x,y,z | |
| Se3-Cu1-Se5 | 101.36(5) | 3rd: Se5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se3-Cu1-Cu5 | 100.58(4) | 3rd: Cu5 | x,y,z | |
| Se3-Cu1-Cu5 | 100.58(4) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-Se5 | 2.4846(11) | 2nd: Se5 | x,y,z | |
| Se5-Cu1-Se5 | 95.57(5) | 3rd: Se5#s-2 | x,1/2-y,z | |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
Cu₃AsSe₃ transformiert zum Vergleich mit Cu₃SbSe₃
17: 34: 00 page = 6
05-02-05

| | | | | |
|-------------|------------|--------------|-----------|--|
| Se5-Cu1-Cu5 | 70.24(3) | 3rd: Cu5 | x,y,z | |
| Se5-Cu1-Cu5 | 155.86(7) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-Se5 | 2.4846(11) | 2nd: Se5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se5-Cu1-Se5 | 95.57(5) | 3rd: Se5 | x,y,z | |
| Se5-Cu1-Cu5 | 155.86(7) | 3rd: Cu5 | x,y,z | |
| Se5-Cu1-Cu5 | 70.24(3) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-Cu5 | 2.6379(12) | 2nd: Cu5 | x,y,z | |
| Cu5-Cu1-Cu5 | 115.19(6) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-Cu5 | 2.6379(12) | 2nd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu5-Cu1-Cu5 | 115.19(6) | 3rd: Cu5 | x,y,z | |

Distances and angles concerning atom Cu3

| | | | | |
|-------------|------------|---------------------|---------------|--|
| Cu3-As1 | 2.5052(17) | 2nd: As1#0,0,-1 | x,y,-1+z | |
| As1-Cu3-Se3 | 102.83(6) | 3rd: Se3 | x,y,z | |
| As1-Cu3-Se8 | 101.97(4) | 3rd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | |
| As1-Cu3-Se8 | 101.97(4) | 3rd: Se8#s-2t1,-1,0 | 1-x,-1/2+y,-z | |
| As1-Cu3-Cu7 | 111.73(4) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| As1-Cu3-Cu7 | 111.73(4) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Se3 | 2.3935(16) | 2nd: Se3 | x,y,z | |
| Se3-Cu3-Se8 | 128.02(4) | 3rd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | |
| Se3-Cu3-Se8 | 128.02(4) | 3rd: Se8#s-2t1,-1,0 | 1-x,-1/2+y,-z | |
| Se3-Cu3-Cu7 | 53.48(3) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Se3-Cu3-Cu7 | 53.48(3) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Se8 | 2.5048(12) | 2nd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | |
| Se8-Cu3-Se8 | 89.55(5) | 3rd: Se8#s-2t1,-1,0 | 1-x,-1/2+y,-z | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 145.05(6) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 74.99(3) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Se8 | 2.5048(12) | 2nd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | |
| Se8-Cu3-Se8 | 89.55(5) | 3rd: Se8#s-2t1,-1,0 | 1-x,-1/2+y,-z | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 145.05(6) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 74.99(3) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Cu7 | 2.9067(13) | 2nd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu7-Cu3-Cu7 | 99.94(5) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-Cu7 | 2.9067(13) | 2nd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu7-Cu3-Cu7 | 99.94(5) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |

Distances and angles concerning atom Cu5

| | | | | |
|-------------|------------|--------------------|-----------|--|
| Cu5-Se1 | 2.4484(10) | 2nd: Se1 | x,y,z | |
| Se1-Cu5-Se5 | 103.78(4) | 3rd: Se5 | x,y,z | |
| Se1-Cu5-Se5 | 109.43(5) | 3rd: Se5#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| Se1-Cu5-Se7 | 122.00(5) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se1-Cu5-Cu1 | 56.73(4) | 3rd: Cu1 | x,y,z | |
| Cu5-Se5 | 2.9496(12) | 2nd: Se5 | x,y,z | |
| Se5-Cu5-Se5 | 82.45(4) | 3rd: Se5#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| Se5-Cu5-Se7 | 101.46(4) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se5-Cu5-Cu1 | 52.44(3) | 3rd: Cu1 | x,y,z | |
| Cu5-Se5 | 2.4111(12) | 2nd: Se5#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| Se5-Cu5-Se5 | 82.45(4) | 3rd: Se5 | x,y,z | |
| Se5-Cu5-Se7 | 125.13(5) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se5-Cu5-Cu1 | 117.73(5) | 3rd: Cu1 | x,y,z | |

| | | | | | |
|---|------------|-----------|------------------------|------------------------|---------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes | | | | | |
| structure : Cu ₃ AsSe ₃ transformiert zum Vergleich mit Cu ₃ SbSe ₃ | | | | | |
| Cu ₃ AsSe ₃ transformiert zum Vergleich mit Cu ₃ SbSe ₃ | | | | | |
| Cu5-Se7 | 2.3783(12) | 106.12(5) | 2nd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se7-Cu5-Cu1 | | | 3rd: Cu1 | x,y,z | |
| Cu5-Cu1 | 2.6379(12) | | 2nd: Cu1 | x,y,z | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu6 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu6-Se4 | 2.349(3) | | 2nd: Se4 | x,y,z | |
| Se4-Cu6-Se5 | 121.78(8) | | 3rd: Se5#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se4-Cu6-Se7 | | | 125.13(11) | 3rd: Se7#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z |
| Se4-Cu6-Se8 | 103.25(10) | | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se4-Cu6-Cu8 | 53.76(6) | | 3rd: Cu8 | x,y,z | |
| Cu6-Se5 | 2.369(3) | | 2nd: Se5#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se5-Cu6-Se7 | | | 105.77(10) | 3rd: Se7#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z |
| Se5-Cu6-Se8 | 103.49(9) | | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se5-Cu6-Cu8 | 125.31(8) | | 3rd: Cu8 | x,y,z | |
| Cu6-Se7 | 2.4181(18) | | 2nd: Se7#s2t 1, - 1, 0 | | 1- x, - 1/ 2+y, - z |
| Se7-Cu6-Se8 | 89.52(7) | | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se7-Cu6-Cu8 | 118.04(10) | | 3rd: Cu8 | x,y,z | |
| Cu6-Se8 | 2.861(3) | | 2nd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se8-Cu6-Cu8 | 49.55(5) | | 3rd: Cu8 | x,y,z | |
| Cu6-Cu8 | 2.994(3) | | 2nd: Cu8 | x,y,z | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu7 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu7-Se3 | 2.4286(10) | | 2nd: Se3 | x,y,z | |
| Se3-Cu7-Se6 | 135.91(5) | | 3rd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se3-Cu7-Se7 | 103.11(4) | | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se3-Cu7-Cu3 | 52.38(4) | | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Se3-Cu7-Cu8 | 114.89(5) | | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se3-Cu7-Cu9 | 100.55(4) | | 3rd: Cu9 | x,y,z | |
| Cu7-Se6 | 2.3903(12) | | 2nd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu7-Se7 | 120.97(5) | | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se6-Cu7-Cu3 | 124.75(5) | | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Se6-Cu7-Cu8 | 54.57(3) | | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu7-Cu9 | 56.97(3) | | 3rd: Cu9 | x,y,z | |
| Cu7-Se7 | 2.3966(11) | | 2nd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se7-Cu7-Cu3 | 87.46(4) | | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Se7-Cu7-Cu8 | 106.94(4) | | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se7-Cu7-Cu9 | 122.60(5) | | 3rd: Cu9 | x,y,z | |
| Cu7-Cu3 | 2.9067(13) | | 2nd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu3-Cu7-Cu8 | 163.54(5) | | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Cu3-Cu7-Cu9 | 67.79(4) | | 3rd: Cu9 | x,y,z | |
| Cu7-Cu8 | 2.8129(13) | | 2nd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Cu8-Cu7-Cu9 | 108.90(4) | | 3rd: Cu9 | x,y,z | |
| Cu7-Cu9 | 2.6635(14) | | 2nd: Cu9 | x,y,z | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu8 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu8-Se2 | 2.6026(12) | | 2nd: Se2 | x,y,z | |
| Se2-Cu8-Se4 | 100.60(4) | | 3rd: Se4 | x,y,z | |
| Se2-Cu8-Se6 | 104.31(4) | | 3rd: Se6 | x,y,z | |
| Se2-Cu8-Se8 | 102.78(4) | | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |

| | | | | | |
|---|------------|--|------------------------|------------------------|---------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes | | | | | |
| structure : Cu ₃ AsSe ₃ transformiert zum Vergleich mit Cu ₃ SbSe ₃ | | | | | |
| Cu ₃ AsSe ₃ transformiert zum Vergleich mit Cu ₃ SbSe ₃ | | | | | |
| Se2-Cu8-Cu6 | 113.23(5) | | 3rd: Cu6 | x,y,z | |
| Se2-Cu8-Cu7 | 157.87(5) | | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se2-Cu8-Cu8 | 56.60(3) | | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Se4 | 2.4833(13) | | 2nd: Se4 | x,y,z | |
| Se4-Cu8-Se6 | 120.85(4) | | 3rd: Se6 | x,y,z | |
| Se4-Cu8-Se8 | 112.06(5) | | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se4-Cu8-Cu6 | 49.72(5) | | 3rd: Cu6 | x,y,z | |
| Se4-Cu8-Cu7 | 94.73(4) | | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se4-Cu8-Cu8 | 54.77(3) | | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Se6 | 2.4147(11) | | 2nd: Se6 | x,y,z | |
| Se6-Cu8-Se8 | 113.24(4) | | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se6-Cu8-Cu6 | 142.30(6) | | 3rd: Cu6 | x,y,z | |
| Se6-Cu8-Cu7 | 53.77(3) | | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu8-Cu8 | 99.14(4) | | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Se8 | 2.4564(11) | | 2nd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Se8-Cu8-Cu6 | 62.41(6) | | 3rd: Cu6 | x,y,z | |
| Se8-Cu8-Cu7 | 85.87(4) | | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se8-Cu8-Cu8 | 145.78(4) | | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Cu6 | 2.994(3) | | 2nd: Cu6 | x,y,z | |
| Cu6-Cu8-Cu7 | 88.86(5) | | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Cu6-Cu8-Cu8 | 98.49(6) | | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Cu7 | 2.8129(13) | | 2nd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Cu7-Cu8-Cu8 | 123.92(4) | | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| Cu8-Cu8 | 2.8654(13) | | 2nd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu9 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu9-Se2 | 2.3930(12) | | 2nd: Se2 | x,y,z | |
| Se2-Cu9-Se6 | 115.41(4) | | 3rd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se2-Cu9-Se8 | | | 128.44(5) | 3rd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z |
| Se2-Cu9-Cu7 | 131.01(5) | | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu9-Se6 | 2.4221(12) | | 2nd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu9-Se8 | | | 116.08(5) | 3rd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z |
| Se6-Cu9-Cu7 | 55.83(3) | | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu9-Se8 | 2.3606(11) | | 2nd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | | 1- x, - 1/ 2+y, - z |
| Se8-Cu9-Cu7 | 82.16(4) | | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu9-Cu7 | 2.6635(14) | | 2nd: Cu7 | x,y,z | |
| ----- | | | | | |

9.3 Differenzfourieranalyse von Cu₃AsSe₃

Program for n-dimensional Fourier synthesis
 structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum vergleich mit Cu₃SbSe₃
 Cu₃AsSe₃ ohne h=4n Reflexe
 The following lines were read as a control data :
 =>maptype 6 weight 1 snlmx 1<=
 =>end<=

 * Structure data *

 Cell parameters : 15.7366 10.4562 6.7621 90.000 92.930 90.000 Volume : 1111.2
 Reciprocal parameters : 0.063629 0.095637 0.148077 90.000 87.070 90.000 Volume : 0.000900
 Centrosymmetric space group : P21/m
 List of centring vectors :
 0.000000 0.000000 0.000000
 Symmetry operators :
 x y z
 -x 1/2+y -z
 f f* atomic scattering coefficients
 As 0.050 2.006 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
 Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
 Se -0.093 2.226 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900
 Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier
 Weighting of reflection based on chi-square will be applied
 Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation
 Limits of sin(th)/lambda for acceptance are : 0.000000 1.000000
 Scope of the map :
 x3 from -0.0370 to 1.0370 step 0.0370
 x1 from -0.0159 to 1.0159 step 0.0159
 x2 from -0.0250 to 0.2750 step 0.0250
 Orientation : 312
 Maximal density : 0.82, minimal density : -0.85
 Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 10
 The list of positive peaks written to the m40 file

Program for n-dimensional Fourier synthesis
 structure : Cu₃AsSe₃ transformiert zum vergleich mit Cu₃SbSe₃
 Cu₃AsSe₃ ohne h=4n Reflexe
 page = 2
 17:34:18 05-02-05
 x y z rho rel x y z rho rel
 1. 0.030914 0.250000 0.045347 0.83 980 6. 0.668997 0.250000 0.268381 0.71 838
 2. 0.048251 0.250000 0.449473 0.77 909 7. 0.105655 0.250000 0.113406 0.69 815
 3. 0.876378 0.250000 0.513153 0.77 909 8. 0.648341 0.053686 0.899972 0.67 791
 4. 0.612317 0.072811 0.320179 0.76 898 9. 0.715240 0.075643 0.026562 0.67 791
 5. 0.509419 0.202368 0.160858 0.74 874 10. 0.709699 0.175418 0.405134 0.67 791
 Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 10
 The list of negative peaks written to the m40 file
 x y z rho rel x y z rho rel
 1. 0.048768 0.250000 0.157688 -0.85 -1004 6. 0.645367 0.069735 0.382249 -0.67 -791
 2. 0.585515 0.250000 0.010451 -0.73 -862 7. 0.122507 0.250000 0.420736 -0.66 -779
 3. 0.365667 0.250000 0.279863 -0.71 -838 8. 0.883580 0.250000 0.222951 -0.66 -779
 4. 0.631249 0.046945 0.589802 -0.68 -803 9. 0.142713 -0.001476 0.345563 -0.63 -744
 5. 0.435460 0.250000 0.773506 -0.68 -803 10. 0.489132 0.250000 0.029368 -0.63 -744

9.4 Verfeinerung von Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

```

Refinement program                               page = 1
structure : Cu3As0.9Sb0.1Se3 aus Mischkristallreihe 17:47:51 05-02-05
Cu3As0.9Sb0.1Se3
The following lines were read as a control data :
=>cycles 999 fofc 1 fsquare 1 text 1 idistr 2 autkeys 0 useunobs 0 badref 2<=
=>unstab 5 snlms 25 siglevel 2<=
=>## begin restric block ##<=
=>restric as1 11 sb1<=
=>restric as2 11 sb2<=
=>restric as3 11 sb3<=
=>restric as4 11 sb4<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>equation : a[as3]=0.5-a[as2]<=
=>equation : a[as2]=0.5-a[as3]<=
=>equation : a[as1]=0.5-a[as4]<=
=>equation : a[as4]=0.5-a[as1]<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>dontuse hkl : l=4n<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfix block ##<=
=>## end distfix block ##<=
=>## begin anglefix block ##<=
=>## end anglefix block ##<=
=>## begin torsfix block ##<=
=>## end torsfix block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 999 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F2
Weight 1/sig(l)2 coefficient of instability : 0.05
Reflections with l<2sig(l) will be omitted
reflections hkl : l=4n will not be used in refinement
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |Fo-Fc|>2sig(l) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Isotropic correction
Extinction type I
Lorentzian distribution

```

```

Refinement program                               page = 2
structure : Cu3As0.9Sb0.1Se3 aus Mischkristallreihe 17:47:51 05-02-05
Cu3As0.9Sb0.1Se3
For convenience : tensors C(ijk) multiplied by 10**3
tensors D(ijk) multiplied by 10**4
tensors E(ijklm) multiplied by 10**5
tensors F(ijklmn) multiplied by 10**6
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied

*****
* Radiation *
*****

Radiation type : X-ray tube
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, l(KAlpha2)/l(KAlpha1) : 0.499
Monochromator - perpendicular setting, glancing angle : 0.00

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters : 15.8390 10.5185 6.7956 90.000 92.806 90.000 Volume : 1130.8
Reciprocal parameters : 0.063211 0.095071 0.147331 90.000 87.194 90.000 Volume : 0.000884

Centrosymmetric space group : P21/m

List of centring vectors :

0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :

x y z
-x 1/2+y -z

f f* atomic scattering coefficients

As 0.050 2.006 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
Se -0.093 2.226 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900
Sb -0.587 1.546 19.641800 5.303400 19.045500 0.460700 5.037100 27.907400 2.682700 75.282501 4.590900

F(000) = 1797.

Equations induced by symmetry :

y[As1]=0.25
U12[As1]=0
U23[As1]=0
y[Sb1]=0.25

```

Refinement program
structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

page = 3
17: 47: 51 05-02-05

U12[Sb1]=0
U23[Sb1]=0
y[As2]=0.25
U12[As2]=0
U23[As2]=0
y[Sb2]=0.25
U12[Sb2]=0
U23[Sb2]=0
y[As3]=0.25
U12[As3]=0
U23[As3]=0
y[Sb3]=0.25
U12[Sb3]=0
U23[Sb3]=0
y[As4]=0.25
U12[As4]=0
U23[As4]=0
y[Sb4]=0.25
U12[Sb4]=0
U23[Sb4]=0
y[Se1]=0.25
U12[Se1]=0
U23[Se1]=0
y[Se2]=0.25
U12[Se2]=0
U23[Se2]=0
y[Se3]=0.25
U12[Se3]=0
U23[Se3]=0
y[Se4]=0.25
U12[Se4]=0
U23[Se4]=0
y[Cu1]=0.25
U12[Cu1]=0
U23[Cu1]=0
y[Cu3]=0.25
U12[Cu3]=0
U23[Cu3]=0

* User defined constraints/restraints *

Equations defined by user :

ai[Sb3]=0.5-ai[As3]
ai[Sb2]=0.5-ai[As2]
ai[Sb1]=0.5-ai[As1]
ai[Sb4]=0.5-ai[As4]

Restrictions defined by user :

Refinement program
structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

page = 4
17: 47: 51 05-02-05

Restriction of atoms : As1 Sb1
... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

Restriction of atoms : As2 Sb2
... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

Restriction of atoms : As3 Sb3
... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

Restriction of atoms : As4 Sb4
... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

* User defined keep commands *

None

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program

structure : Cu3AsO9SbO1Se3 aus M schkristal l rei he

Cu3AsO9SbO1Se3

* Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFq) | nref | sin th l | ext | sc |
|-----|----|---|----------|----------|-----------|----------|----------|---------|----------|--------|----------|-------|----|
| -8 | 0 | 1 | 187.9391 | 212.9872 | 303.9423 | 25.2357 | -25.0481 | 9.5413 | -2.8002 | 305 # | 0.259872 | 0.974 | 1 |
| -6 | 0 | 1 | 71.7962 | 37.0958 | 50.7318 | 10.5233 | 34.7004 | 6.4063 | 4.1077 | 307 # | 0.200049 | 0.999 | 1 |
| 22 | 0 | 1 | 21.0784 | 29.2080 | 40.2521 | 6.3587 | -8.1296 | 2.3681 | -4.0950 | 333 # | 0.702790 | 1.000 | 1 |
| -10 | 1 | 1 | 141.6369 | 158.9763 | 223.3266 | 19.7834 | -17.3394 | 7.2642 | -2.5331 | 348 # | 0.324496 | 0.989 | 1 |
| 0 | 1 | 1 | 35.9819 | 5.5296 | -7.3404 | 2.3730 | 30.4523 | 8.2132 | 2.1388 | 358 # | 0.087671 | 1.000 | 1 |
| 13 | 1 | 1 | 25.6242 | 13.8993 | -19.0687 | -3.5195 | 11.7249 | 3.6454 | 2.4805 | 371 # | 0.423634 | 1.000 | 1 |
| -4 | 2 | 1 | 135.6772 | 113.1284 | -159.2024 | -15.2636 | 22.5488 | 7.2772 | 2.8411 | 401 # | 0.171860 | 0.987 | 1 |
| -7 | 4 | 1 | 73.5819 | 35.7379 | 49.6429 | 4.9497 | 37.8440 | 4.6776 | 6.0100 | 488 # | 0.298213 | 0.999 | 1 |
| -14 | 5 | 1 | 45.8203 | 35.7514 | -49.6241 | -5.1380 | 10.0689 | 2.7911 | 3.2111 | 526 # | 0.504492 | 1.000 | 1 |
| 1 | 6 | 1 | 26.8775 | 12.4127 | -17.1832 | -2.1514 | 14.4648 | 4.6893 | 2.2546 | 584 # | 0.296647 | 1.000 | 1 |
| -16 | 8 | 1 | 74.9813 | 65.6845 | 90.7474 | 13.2702 | 9.2968 | 3.8451 | 2.2679 | 649 # | 0.634125 | 0.999 | 1 |
| -17 | 10 | 1 | 29.1479 | 33.6269 | -46.3026 | -7.5863 | -4.4790 | 1.9026 | -2.5350 | 722 # | 0.718468 | 1.000 | 1 |
| -12 | 13 | 1 | 23.0716 | 27.8060 | -38.2878 | -6.2551 | -4.7344 | 2.0429 | -2.5552 | 819 # | 0.726916 | 1.000 | 1 |
| 4 | 15 | 1 | 35.1596 | 42.6702 | 58.8111 | 9.3495 | -7.5106 | 2.7401 | -3.0337 | 872 # | 0.728513 | 1.000 | 1 |
| 12 | 1 | 2 | 21.4103 | 30.7930 | -42.8294 | -3.4929 | -9.3828 | 4.4283 | -2.5831 | 955 # | 0.416269 | 1.000 | 1 |
| -7 | 2 | 2 | 43.8725 | 7.6908 | 10.6335 | 1.4275 | 36.1818 | 4.2217 | 5.0364 | 981 # | 0.276586 | 1.000 | 1 |
| -6 | 2 | 2 | 127.9203 | 112.6098 | -157.8552 | -12.7904 | 15.3104 | 6.6671 | 2.1590 | 982 # | 0.252923 | 0.992 | 1 |
| 5 | 2 | 2 | 58.4919 | 46.2304 | -64.3620 | -5.5488 | 12.2615 | 3.5447 | 3.0966 | 993 # | 0.240826 | 0.998 | 1 |
| 22 | 2 | 2 | 36.7192 | 41.3513 | 56.9276 | 9.4260 | -4.6321 | 2.0429 | -2.4104 | 1010 # | 0.724049 | 1.000 | 1 |
| 5 | 3 | 2 | 34.8827 | 8.9263 | 12.4297 | 0.7598 | 25.9564 | 4.1967 | 3.8838 | 1038 # | 0.263240 | 1.000 | 1 |
| 22 | 3 | 2 | 15.5756 | 20.0393 | 27.4354 | 5.3741 | -4.4637 | 2.2995 | -2.2193 | 1055 # | 0.731810 | 1.000 | 1 |
| 1 | 4 | 2 | 32.7124 | 41.5229 | 57.9522 | 2.4224 | -8.8106 | 4.6359 | -2.1564 | 1079 # | 0.243546 | 0.999 | 1 |
| 4 | 4 | 2 | 25.5402 | 6.2346 | 8.6905 | 0.3497 | 19.3055 | 5.3789 | 2.2326 | 1082 # | 0.275075 | 1.000 | 1 |
| -12 | 5 | 2 | 108.6632 | 94.2054 | 131.0789 | 13.2491 | 14.4579 | 5.5173 | 2.4461 | 1109 # | 0.465369 | 0.997 | 1 |
| -8 | 5 | 2 | 38.7595 | 13.8589 | 18.7930 | 4.5449 | 24.9006 | 4.0183 | 4.0183 | 1113 # | 0.372128 | 1.000 | 1 |
| 5 | 5 | 2 | 40.6263 | 0.9353 | -1.2808 | 0.2486 | 30.6911 | 4.2876 | 4.7351 | 1122 # | 0.282226 | 1.000 | 1 |
| 1 | 8 | 2 | 32.6481 | 6.4240 | 8.6910 | 2.1858 | 26.2241 | 3.2156 | 4.8800 | 1245 # | 0.409604 | 1.000 | 1 |
| -16 | 9 | 2 | 69.1274 | 61.5070 | 84.9782 | 12.3395 | 7.6204 | 3.5282 | 2.0408 | 1266 # | 0.673172 | 0.999 | 1 |
| -14 | 10 | 2 | 33.8541 | 29.1390 | -40.2071 | -6.0252 | 4.7151 | 2.1780 | 2.0141 | 1304 # | 0.661113 | 1.000 | 1 |
| -14 | 11 | 2 | 54.3985 | 48.2238 | 66.4356 | 10.7771 | 6.1748 | 2.8983 | 2.0096 | 1337 # | 0.696076 | 1.000 | 1 |
| 3 | 15 | 2 | 21.4266 | 26.2942 | 36.0371 | 6.8708 | 2.4475 | -2.2147 | -2.2147 | 1442 # | 0.735170 | 1.000 | 1 |
| -22 | 0 | 3 | 17.9165 | 22.7062 | -31.2365 | -5.2690 | -4.7897 | 2.5853 | -2.1003 | 1443 # | 0.719213 | 1.000 | 1 |
| -7 | 0 | 3 | 61.2846 | 47.5979 | 66.1919 | 6.0719 | 13.6867 | 4.7061 | 2.5835 | 1458 # | 0.304957 | 0.999 | 1 |
| -12 | 1 | 3 | 69.5068 | 76.9222 | -107.0125 | -10.2843 | -7.4154 | 3.6741 | -2.1260 | 1497 # | 0.432129 | 0.998 | 1 |
| -11 | 1 | 3 | 32.9059 | 21.5268 | -29.9427 | -2.3464 | 11.3791 | 4.2473 | 2.2159 | 1498 # | 0.405518 | 1.000 | 1 |
| -11 | 2 | 3 | 70.3143 | 80.8322 | -112.3441 | 12.1378 | -10.5179 | 3.7290 | -3.0316 | 1542 # | 0.413791 | 0.998 | 1 |
| -8 | 2 | 3 | 82.7961 | 92.4854 | -128.9846 | -11.3987 | -9.6893 | 4.3812 | -2.3410 | 1545 # | 0.341082 | 0.996 | 1 |
| -21 | 3 | 3 | 16.4530 | 20.4113 | -27.9635 | -5.7770 | -3.9583 | 2.1876 | -2.0271 | 1576 # | 0.703800 | 1.000 | 1 |
| -3 | 3 | 3 | 66.2065 | 77.1084 | -107.6343 | -8.4918 | -10.9019 | 4.2603 | -2.7696 | 1594 # | 0.275888 | 0.996 | 1 |
| -3 | 4 | 3 | 64.2526 | 75.3725 | -105.2532 | -6.8734 | -11.1199 | 3.9850 | -3.0319 | 1637 # | 0.303202 | 0.997 | 1 |
| -20 | 6 | 3 | 20.3814 | 23.9789 | 33.0630 | 5.0989 | -3.5975 | 1.8595 | -2.1055 | 1704 # | 0.718381 | 1.000 | 1 |
| -19 | 8 | 3 | 25.7430 | 30.4982 | -42.0176 | -6.7214 | -4.7552 | 1.7800 | -2.9182 | 1783 # | 0.735573 | 1.000 | 1 |
| 9 | 13 | 3 | 38.2374 | 43.1038 | -59.3985 | -9.5161 | -4.8664 | 2.2857 | -2.2645 | 1965 # | 0.719569 | 1.000 | 1 |
| 6 | 14 | 3 | 42.4900 | 49.2440 | -67.8039 | -9.5161 | -6.7540 | 2.5316 | -2.8799 | 1980 # | 0.729236 | 0.999 | 1 |
| 19 | 2 | 5 | 15.3232 | 19.8617 | 27.3200 | 4.6274 | -4.5385 | 2.4432 | -2.1327 | 2598 # | 0.725924 | 1.000 | 1 |
| -2 | 8 | 5 | 31.0805 | 18.9631 | -26.2237 | -3.5022 | 12.1174 | 2.7735 | 3.5173 | 2799 # | 0.531032 | 1.000 | 1 |

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | | page = 6 | |
|--|----|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|---|--|---------------------|--|
| structure : Cu3AsO9SbO13Se3 aus M schkristal l rei he | | | | | | | | | | | | | | | 17: 47: 51 05-02-05 | |
| Cu3AsO9SbO13Se3 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | 10 | 5 | 14.7241 | 22.0607 | -30.4842 | -4.2444 | -7.3366 | 2.9887 | -3.0663 | 2873 # | 0.720517 | 1.000 | 1 | | | |
| 6 | 12 | 5 | 17.9805 | 25.3723 | 35.0443 | 5.0045 | -7.3918 | 3.6281 | -2.4562 | 2912 # | 0.709822 | 1.000 | 1 | | | |
| 8 | 12 | 5 | 14.4326 | 21.4574 | 29.3963 | 5.6601 | -7.0248 | 2.9915 | -2.9197 | 2914 # | 0.730819 | 1.000 | 1 | | | |
| 15 | 6 | 6 | 31.2458 | 36.0375 | -49.6649 | -7.8794 | -4.7917 | 2.0259 | -2.5466 | 3172 # | 0.722477 | 1.000 | 1 | | | |
| 12 | 8 | 6 | 56.0036 | 63.9030 | -87.9928 | -14.8092 | -7.8995 | 2.9852 | -2.8328 | 3230 # | 0.707268 | 0.999 | 1 | | | |
| 11 | 9 | 6 | 30.2026 | 38.6562 | 53.2987 | 8.3204 | -8.4536 | 2.1110 | -4.5650 | 3256 # | 0.717146 | 1.000 | 1 | | | |
| 0 | 10 | 6 | 21.7830 | 2.6766 | -3.6580 | -0.7491 | 19.1064 | 3.7076 | 2.8932 | 3269 # | 0.649090 | 1.000 | 1 | | | |
| -3 | 3 | 7 | 18.1246 | 7.9341 | 10.9593 | 1.5495 | 10.1904 | 3.2914 | 2.2257 | 3418 # | 0.538927 | 1.000 | 1 | | | |
| 13 | 4 | 7 | 17.6918 | 23.7246 | 32.7289 | -6.0328 | 1.9913 | 2.2914 | -3.5338 | 3466 # | 0.701153 | 1.000 | 1 | | | |
| 14 | 5 | 7 | 19.4268 | 25.8792 | 35.4551 | 6.8261 | -6.4525 | 2.8427 | -2.6468 | 3497 # | 0.735200 | 1.000 | 1 | | | |
| -14 | 6 | 7 | 21.1778 | 26.1298 | 36.0599 | 5.3544 | -4.9520 | 1.7366 | -3.1849 | 3498 # | 0.721592 | 1.000 | 1 | | | |
| -12 | 6 | 7 | 27.6749 | 31.9207 | 43.9398 | 7.2797 | -4.2458 | 2.0645 | -2.2144 | 3524 # | 0.714311 | 1.000 | 1 | | | |
| 13 | 6 | 7 | 33.6571 | 41.3291 | -56.8773 | -9.5519 | -7.6720 | 2.0576 | -4.1535 | 3525 # | 0.732672 | 1.000 | 1 | | | |
| 8 | 9 | 7 | 31.6070 | 36.5121 | 50.1425 | 9.0362 | -4.9051 | 2.1144 | -2.4998 | 3592 # | 0.725001 | 1.000 | 1 | | | |
| 0 | 11 | 7 | 25.0480 | 32.8023 | -44.8634 | -9.0678 | -7.7543 | 2.8044 | -3.1931 | 3611 # | 0.734380 | 1.000 | 1 | | | |
| 1 | 11 | 7 | 27.0370 | 35.7675 | -49.2317 | -8.2033 | -8.7305 | 2.6207 | -3.8693 | 3612 # | 0.736145 | 1.000 | 1 | | | |
| -5 | 6 | 9 | 27.5118 | 32.0933 | 44.2039 | 7.1562 | -4.5815 | 2.0281 | -2.4471 | 3941 # | 0.731856 | 1.000 | 1 | | | |
| 2 | 6 | 9 | 43.0058 | 53.1937 | -73.2010 | -12.4503 | -10.1878 | 2.5181 | -4.5251 | 3948 # | 0.727322 | 0.999 | 1 | | | |
| Statistics as a function of sin(th)/lambda and structure factors | | | | | | | | | | | | | | | | |
| sin(th)/lambda | | | | | | | | | | | | | | | | |
| l i m i t s | | | 0.352187 | 0.444650 | 0.506622 | 0.561849 | 0.612208 | 0.656204 | 0.693522 | 0.738100 | | | | | | |
| number + | | | 92 | 100 | 170 | 217 | 180 | 177 | 156 | 58 | | | | | | |
| - | | | 161 | 143 | 89 | 62 | 61 | 56 | 88 | 195 | | | | | | |
| t o g e t h e r | | | 253 | 243 | 259 | 279 | 241 | 233 | 244 | 253 | | | | | | |
| av. wdFq | | | 1.3762 | 0.7507 | 0.4689 | 0.6529 | 0.5603 | 0.6578 | 0.6181 | 1.7957 | | | | | | |
| numerat or + | | | 693.6 | 294.1 | 363.9 | 548.8 | 387.3 | 394.9 | 318.5 | 94.5 | | | | | | |
| - | | | -614.9 | -343.6 | -152.7 | -80.5 | -70.5 | -61.8 | -118.6 | -487.8 | | | | | | |
| t o g e t h e r | | | 1308.5 | 637.6 | 516.6 | 629.4 | 457.9 | 456.7 | 437.1 | 582.2 | | | | | | |
| denom nat or | | | 24380.3 | 16806.3 | 15172.0 | 13423.8 | 9289.3 | 9048.8 | 7931.0 | 6733.8 | | | | | | |
| R fact or | | | 5.37 | 3.79 | 3.40 | 4.69 | 4.93 | 5.05 | 5.51 | 8.65 | | | | | | |
| struct. factors | | | | | | | | | | | | | | | | |
| l i m i t s | | | 19.5 | 24.8 | 30.9 | 37.9 | 47.8 | 61.5 | 85.8 | 485.2 | unobs | | | | | |
| number + | | | 125 | 123 | 147 | 154 | 151 | 166 | 156 | 128 | 0 | | | | | |
| - | | | 120 | 121 | 108 | 93 | 93 | 91 | 104 | 125 | 0 | | | | | |
| t o g e t h e r | | | 245 | 244 | 255 | 247 | 244 | 257 | 260 | 253 | 0 | | | | | |
| av. wdFq | | | 0.8201 | 0.7875 | 0.9193 | 1.0081 | 1.0528 | 0.7309 | 0.9606 | 0.6192 | 0.0000 | | | | | |
| numerat or + | | | 273.2 | 265.9 | 322.1 | 385.8 | 401.8 | 409.2 | 492.3 | 545.3 | 0.0 | | | | | |
| - | | | -241.1 | -222.2 | -187.7 | -180.1 | -175.6 | -168.0 | -258.2 | -497.4 | 0.0 | | | | | |
| t o g e t h e r | | | 514.3 | 488.1 | 509.8 | 566.0 | 577.4 | 577.2 | 750.5 | 1042.7 | 0.0 | | | | | |
| denom nat or | | | 4032.0 | 5386.5 | 7071.8 | 8490.4 | 10398.2 | 13877.2 | 18776.2 | 34749.7 | 0.0 | | | | | |
| R fact or | | | 12.75 | 9.06 | 7.21 | 6.67 | 5.55 | 4.16 | 4.00 | 3.00 | 0.00 | | | | | |
| f i n a l c h e c k | | | | | | | | | | | | | | | | |
| number + | | | | | | | 1150 | | | | | | | | | |
| - | | | | | | | 855 | | | | | | | | | |
| t o g e t h e r | | | | | | | 2005 | | | | | | | | | |
| numerat or + | | | | | | | 3095.6 | | | | | | | | | |
| - | | | | | | | -1930.4 | | | | | | | | | |
| t o g e t h e r | | | | | | | 5026.0 | | | | | | | | | |
| denom nat or | | | | | | | 102782.0 | | | | | | | | | |
| R- fact or | | | | | | | 4.89 | | | | | | | | | |

Refinement program
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus M schkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

 * R-factors overview *

| Cycle | Robs | Rwobs | Rall | Rwall | nobs | na11 | np | na11/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av ch/su | max ch/su |
|-------|------|-------|------|-------|------|------|-----|---------|-------|--------|--------|--------|----------|--------------------|
| 0 | 4.89 | 12.78 | 4.89 | 12.78 | 2005 | 2005 | 152 | 13.1 | 0 | 1.0000 | 0.97 | 0.97 | 0.0009 | 0.0054 for x[Cu6] |
| 1 | 4.89 | 12.78 | 4.89 | 12.78 | 2005 | 2005 | 152 | 13.1 | 0 | 1.0000 | 0.97 | 0.97 | 0.0009 | 0.0054 for x[Cu6] |

Refinement program
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus M schkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

 * Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M40 file

| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | scale6 | ch/su |
|----|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 0.513868* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| 1 | 0.513869 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| su | 0.004647 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |

=====

| | giso | ch/su |
|----|-----------|-------|
| 0 | 0.217140* | 0.00 |
| 1 | 0.217111 | |
| su | 0.043361 | |

=====

| Atom | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| As1 | 0 | 0.445152 | 0.117668* | 0.250000 | 0.885589 | 0.025006 | 0.016663 | 0.021515 | 0.000000 | -0.003714 | 0.000000 | 0.021220 |
| 1 | 0.445147 | 0.117668 | 0.250000 | 0.885589 | 0.025006 | 0.016663 | 0.021516 | 0.000000 | -0.003714 | 0.000000 | 0.021220 | |
| su | 0.015087 | 0.000117 | 0.000000 | 0.000269 | 0.000951 | 0.000927 | 0.000970 | 0.000000 | 0.000553 | 0.000000 | 0.000549 | |
| Sb1 | 0 | 0.054848 | 0.117668 | 0.250000 | 0.885589 | 0.025006 | 0.016663 | 0.021515 | 0.000000 | -0.003714 | 0.000000 | 0.021220 |
| 1 | 0.054853 | 0.117668 | 0.250000 | 0.885589 | 0.025006 | 0.016663 | 0.021516 | 0.000000 | -0.003714 | 0.000000 | 0.021220 | |
| su | 0.015087 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000951 | 0.000927 | 0.000970 | 0.000000 | 0.000553 | 0.000000 | 0.000549 | |
| As2 | 0 | 0.425382 | 0.634276* | 0.250000 | 0.863063 | 0.025349 | 0.018816 | 0.025628 | 0.000000 | -0.002065 | 0.000000 | 0.023373 |
| 1 | 0.425385 | 0.634276 | 0.250000 | 0.863063 | 0.025349 | 0.018816 | 0.025628 | 0.000000 | -0.002065 | 0.000000 | 0.023373 | |
| su | 0.015160 | 0.000114 | 0.000000 | 0.000272 | 0.000935 | 0.000965 | 0.000992 | 0.000000 | 0.000571 | 0.000000 | 0.000558 | |
| Sb2 | 0 | 0.074618 | 0.634276 | 0.250000 | 0.863063 | 0.025349 | 0.018816 | 0.025628 | 0.000000 | -0.002065 | 0.000000 | 0.023373 |
| 1 | 0.074615 | 0.634276 | 0.250000 | 0.863063 | 0.025349 | 0.018816 | 0.025628 | 0.000000 | -0.002065 | 0.000000 | 0.023373 | |
| su | 0.015160 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000935 | 0.000965 | 0.000992 | 0.000000 | 0.000571 | 0.000000 | 0.000558 | |
| As3 | 0 | 0.409497 | 0.378164* | 0.250000 | 0.593907 | 0.027635 | 0.023595 | 0.026689 | 0.000000 | -0.003023 | 0.000000 | 0.026115 |
| 1 | 0.409501 | 0.378164 | 0.250000 | 0.593907 | 0.027635 | 0.023595 | 0.026688 | 0.000000 | -0.003023 | 0.000000 | 0.026115 | |
| su | 0.015526 | 0.000123 | 0.000000 | 0.000289 | 0.000970 | 0.001018 | 0.001014 | 0.000000 | 0.000588 | 0.000000 | 0.000579 | |
| Sb3 | 0 | 0.090503 | 0.378164 | 0.250000 | 0.593907 | 0.027635 | 0.023595 | 0.026689 | 0.000000 | -0.003023 | 0.000000 | 0.026115 |
| 1 | 0.090499 | 0.378164 | 0.250000 | 0.593907 | 0.027635 | 0.023595 | 0.026688 | 0.000000 | -0.003023 | 0.000000 | 0.026115 | |
| su | 0.015526 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000970 | 0.001018 | 0.001014 | 0.000000 | 0.000588 | 0.000000 | 0.000579 | |
| As4 | 0 | 0.424433 | 0.874835* | 0.250000 | 0.682092 | 0.026242 | 0.017789 | 0.028695 | 0.000000 | -0.001611 | 0.000000 | 0.024339 |
| 1 | 0.424438 | 0.874835 | 0.250000 | 0.682092 | 0.026242 | 0.017788 | 0.028695 | 0.000000 | -0.001611 | 0.000000 | 0.024338 | |
| su | 0.015403 | 0.000116 | 0.000000 | 0.000288 | 0.000963 | 0.000957 | 0.001041 | 0.000000 | 0.000590 | 0.000000 | 0.000572 | |

=====

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | | page = 9 | |
|--|----|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|--|---------------------|--|
| structure : Cu ₃ As _{0.9} Sb _{0.1} Se ₃ aus M schkristallreihe | | | | | | | | | | | | | | | 17: 47: 51 05-02-05 | |
| Cu ₃ As _{0.9} Sb _{0.1} Se ₃ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 0.075567 | 0.874835 | 0.250000 | 0.682092 | 0.026242 | 0.017789 | 0.028695 | 0.000000 | -0.001611 | 0.000000 | 0.024339 | 0.00 | | | |
| | su | 0.075562 | 0.874835 | 0.250000 | 0.682092 | 0.026242 | 0.017788 | 0.028695 | 0.000000 | -0.001611 | 0.000000 | 0.024338 | | | | |
| | | 0.015403 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000963 | 0.000957 | 0.001041 | 0.000000 | 0.000590 | 0.000000 | 0.000572 | | | | |
| Se1 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 0.500000 | 0.004818 | 0.250000 | 0.112964* | 0.027074 | 0.017936 | 0.024431 | 0.000000 | -0.003517 | 0.000000 | 0.023303 | 0.00 | | | |
| | su | 0.500000 | 0.004818 | 0.250000 | 0.112964 | 0.027074 | 0.017936 | 0.024431 | 0.000000 | -0.003517 | 0.000000 | 0.023303 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000120 | 0.000000 | 0.000280 | 0.000808 | 0.000778 | 0.000790 | 0.000000 | 0.000604 | 0.000000 | 0.000459 | | | | |
| Se2 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 0.500000 | 0.544109* | 0.250000 | 0.150144 | 0.026882 | 0.021796 | 0.021087 | 0.000000 | -0.002933 | 0.000000 | 0.023389 | 0.00 | | | |
| | su | 0.500000 | 0.544109 | 0.250000 | 0.150144 | 0.026882 | 0.021796 | 0.021087 | 0.000000 | -0.002933 | 0.000000 | 0.023389 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000123 | 0.000000 | 0.000275 | 0.000788 | 0.000831 | 0.000753 | 0.000000 | 0.000577 | 0.000000 | 0.000458 | | | | |
| Se3 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 0.500000 | 0.249884* | 0.250000 | 0.374179 | 0.026878 | 0.020004 | 0.024229 | 0.000000 | -0.001263 | 0.000000 | 0.023786 | 0.00 | | | |
| | su | 0.500000 | 0.249884 | 0.250000 | 0.374180 | 0.026878 | 0.020004 | 0.024229 | 0.000000 | -0.001263 | 0.000000 | 0.023786 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000124 | 0.000000 | 0.000292 | 0.000798 | 0.000824 | 0.000814 | 0.000000 | 0.000603 | 0.000000 | 0.000470 | | | | |
| Se4 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 0.500000 | 0.775217* | 0.250000 | 0.388620 | 0.028603 | 0.019202 | 0.024793 | 0.000000 | -0.003984 | 0.000000 | 0.024372 | 0.00 | | | |
| | su | 0.500000 | 0.775218 | 0.250000 | 0.388620 | 0.028603 | 0.019202 | 0.024793 | 0.000000 | -0.003984 | 0.000000 | 0.024372 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000125 | 0.000000 | 0.000286 | 0.000830 | 0.000800 | 0.000819 | 0.000000 | 0.000616 | 0.000000 | 0.000473 | | | | |
| Se5 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.078309 | 0.072876* | 0.661950 | 0.026903 | 0.018394 | 0.021207 | -0.000680 | -0.001358 | 0.000984 | 0.022251 | 0.00 | | | |
| | su | 1.000000 | 0.078309 | 0.072876 | 0.661950 | 0.026903 | 0.018394 | 0.021207 | -0.000680 | -0.001359 | 0.000984 | 0.022251 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000085 | 0.000129 | 0.000189 | 0.000548 | 0.000564 | 0.000531 | 0.000416 | 0.000393 | 0.000413 | 0.000317 | | | | |
| Se6 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.568968* | 0.075466 | 0.669590 | 0.026318 | 0.018414 | 0.023192 | 0.000858 | -0.001318 | 0.001126 | 0.022724 | 0.00 | | | |
| | su | 1.000000 | 0.568968 | 0.075466 | 0.669590 | 0.026318 | 0.018415 | 0.023192 | 0.000858 | -0.001318 | 0.001126 | 0.022724 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000083 | 0.000130 | 0.000194 | 0.000550 | 0.000569 | 0.000547 | 0.000413 | 0.000407 | 0.000426 | 0.000321 | | | | |
| Se7 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.174618* | 0.561777 | 0.146799 | 0.026977 | 0.017255 | 0.025501 | 0.001013 | -0.003225 | -0.000813 | 0.023392 | 0.01 | | | |
| | su | 1.000000 | 0.174618 | 0.561777 | 0.146799 | 0.026977 | 0.017255 | 0.025501 | 0.001013 | -0.003225 | -0.000813 | 0.023392 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000086 | 0.000130 | 0.000202 | 0.000545 | 0.000546 | 0.000603 | 0.000424 | 0.000416 | 0.000427 | 0.000327 | | | | |
| Se8 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.665864 | 0.581183 | 0.178918* | 0.031275 | 0.017701 | 0.022059 | -0.000823 | -0.001891 | 0.000614 | 0.023783 | 0.00 | | | |
| | su | 1.000000 | 0.665864 | 0.581183 | 0.178918 | 0.031275 | 0.017701 | 0.022058 | -0.000823 | -0.001891 | 0.000614 | 0.023783 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000092 | 0.000131 | 0.000196 | 0.000607 | 0.000552 | 0.000543 | 0.000447 | 0.000421 | 0.000437 | 0.000329 | | | | |
| Cu1 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| | 1 | 0.500000 | 0.090775 | 0.250000 | 0.420013* | 0.050759 | 0.034660 | 0.024841 | 0.000000 | -0.006677 | 0.000000 | 0.037032 | 0.00 | | | |
| | su | 0.500000 | 0.090775 | 0.250000 | 0.420013 | 0.050759 | 0.034660 | 0.024841 | 0.000000 | -0.006677 | 0.000000 | 0.037032 | | | | |
| | | 0.000000 | 0.000235 | 0.000000 | 0.000448 | 0.001712 | 0.001576 | 0.001212 | 0.000000 | 0.001110 | 0.000000 | 0.000877 | | | | |

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | page = 10 | |
|---|----|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|---------------------|--|
| structure : Cu3As0.9Sb0.1Se3 aus M schkristallreihe | | | | | | | | | | | | | | 17: 47: 51 05-02-05 | |
| Cu3As0.9Sb0.1Se3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cu3 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | |
| | 0 | 0.500000 | 0.268646* | 0.250000 | 0.026093 | 0.046339 | 0.041308 | 0.028974 | 0.000000 | 0.006788 | 0.000000 | 0.038712 | 0.00 | | |
| | 1 | 0.500000 | 0.268646 | 0.250000 | 0.026093 | 0.046339 | 0.041308 | 0.028974 | 0.000000 | 0.006788 | 0.000000 | 0.038712 | | | |
| | su | 0.000000 | 0.000227 | 0.000000 | 0.000459 | 0.001589 | 0.001730 | 0.001330 | 0.000000 | 0.001136 | 0.000000 | 0.000902 | | | |
| Cu5 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | |
| | 0 | 1.000000 | 0.046128* | 0.037894 | 0.234002 | 0.032138 | 0.023648 | 0.055962 | 0.002225 | 0.005349 | 0.003875 | 0.037145 | 0.00 | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.046128 | 0.037894 | 0.234002 | 0.032138 | 0.023648 | 0.055963 | 0.002225 | 0.005349 | 0.003875 | 0.037145 | | | |
| | su | 0.000000 | 0.000136 | 0.000207 | 0.000385 | 0.000894 | 0.000940 | 0.001273 | 0.000699 | 0.000820 | 0.000862 | 0.000608 | | | |
| Cu6 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | |
| | 0 | 1.000000 | 0.815407* | 0.068403 | 0.209472 | 0.109444 | 0.063009 | 0.043613 | 0.053032 | -0.026750 | -0.021014 | 0.073020 | 0.01 | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.815410 | 0.068404 | 0.209471 | 0.109457 | 0.063011 | 0.043612 | 0.053039 | -0.026754 | -0.021015 | 0.073025 | | | |
| | su | 0.000000 | 0.000512 | 0.000457 | 0.000591 | 0.003393 | 0.002013 | 0.001376 | 0.002112 | 0.001535 | 0.001295 | 0.001396 | | | |
| Cu6 | 0 | C111 | C112 | C113 | C122 | C123 | C133 | C222 | C223 | C233 | C333 | ch/ su | | | |
| | 0 | 0.009615* | 0.006723 | -0.005790 | 0.003906 | -0.003405 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 | | | |
| | 1 | 0.009619 | 0.006724 | -0.005791 | 0.003906 | -0.003405 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | | | | |
| | su | 0.000986 | 0.000725 | 0.000680 | 0.000633 | 0.000535 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | | | | |
| Cu7 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | |
| | 0 | 1.000000 | 0.299415* | 0.037487 | 0.294727 | 0.029888 | 0.023264 | 0.040120 | 0.003130 | -0.003760 | -0.002507 | 0.031270 | 0.00 | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.299415 | 0.037487 | 0.294727 | 0.029888 | 0.023265 | 0.040120 | 0.003131 | -0.003760 | -0.002507 | 0.031270 | | | |
| | su | 0.000000 | 0.000126 | 0.000195 | 0.000322 | 0.000824 | 0.000870 | 0.000962 | 0.000645 | 0.000667 | 0.000721 | 0.000514 | | | |
| Cu8 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | |
| | 0 | 1.000000 | 0.646707 | 0.113344* | 0.376389 | 0.048149 | 0.029613 | 0.029196 | -0.003107 | 0.003974 | -0.000249 | 0.035585 | 0.00 | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.646707 | 0.113344 | 0.376389 | 0.048149 | 0.029613 | 0.029195 | -0.003107 | 0.003974 | -0.000249 | 0.035585 | | | |
| | su | 0.000000 | 0.000156 | 0.000223 | 0.000308 | 0.001110 | 0.001021 | 0.000889 | 0.000804 | 0.000741 | 0.000720 | 0.000585 | | | |
| Cu9 | 0 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | |
| | 0 | 1.000000 | 0.434621* | 0.095127 | 0.089933 | 0.038584 | 0.036850 | 0.032594 | -0.010903 | -0.006146 | 0.005806 | 0.036267 | 0.00 | | |
| | 1 | 1.000000 | 0.434621 | 0.095127 | 0.089933 | 0.038594 | 0.036850 | 0.032595 | -0.010903 | -0.006146 | 0.005806 | 0.036268 | | | |
| | su | 0.000000 | 0.000141 | 0.000230 | 0.000317 | 0.001013 | 0.001074 | 0.000930 | 0.000833 | 0.000731 | 0.000792 | 0.000583 | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | | | | |
| There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle | | | | | | | | | | | | | | | |
| Program started at 17:47:51 ended at 17:47:54 cpu time : 3.03 | | | | | | | | | | | | | | | |

9.5 Abstände und Winkel in Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 The following lines were read as a control data :
 =>angles 1 lstype 1<=
 =>end<=

 * Structure data *

 Cell parameters : 15.8390 10.5185 6.7956 90.000 92.806 90.000 Volume : 1130.8
 Reciprocal parameters : 0.063211 0.095071 0.147331 90.000 87.194 90.000 Volume : 0.000884
 Centrosymmetric space group : P21/m
 List of centring vectors :
 0.000000 0.000000 0.000000
 Symmetry operators :
 x y z
 -x 1/2+y -z
 f f' atomic scattering coefficients
 As 0.050 2.006 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
 Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
 Se -0.093 2.226 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900
 Sb -0.587 1.546 19.641800 5.303400 19.045500 0.460700 5.037100 27.907400 2.682700 75.282501 4.590900
 Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included
 fractional cartesian
 no atom xf yf zf sigzf sigyf sigzf x y z Uiso
 1 As1 ++ 0.117668 0.250000 0.885589 0.000117 0.000000 0.000269 1.5691 2.6296 6.0109 0.0212(0)
 2 Sb1 ++ 0.117668 0.250000 0.885589 0.000000 0.000000 0.000000 1.5691 2.6296 6.0109 0.0212(0)
 3 As2 ++ 0.634276 0.250000 0.863063 0.000114 0.000000 0.000272 9.7592 2.6296 5.8580 0.0234(0)
 4 Sb2 ++ 0.634276 0.250000 0.863063 0.000000 0.000000 0.000000 9.7592 2.6296 5.8580 0.0234(0)
 5 As3 ++ 0.378164 0.250000 0.593907 0.000123 0.000000 0.000289 5.7922 2.6296 4.0311 0.0261(0)
 6 Sb3 ++ 0.378164 0.250000 0.593907 0.000000 0.000000 0.000000 5.7922 2.6296 4.0311 0.0261(0)
 7 As4 ++ 0.874835 0.250000 0.682092 0.000116 0.000000 0.000288 13.6296 2.6296 4.6297 0.0243(0)
 8 Sb4 ++ 0.874835 0.250000 0.682092 0.000000 0.000000 0.000000 13.6296 2.6296 4.6297 0.0243(0)
 9 Se1 ++ 0.004818 0.250000 0.112964 0.000120 0.000000 0.000280 0.0387 2.6296 0.7667 0.0233(0)
 10 Se2 ++ 0.544109 0.250000 0.150144 0.000123 0.000000 0.000275 8.5682 2.6296 1.0191 0.0234(0)
 11 Se3 ++ 0.249884 0.250000 0.374180 0.000124 0.000000 0.000292 3.8334 2.6296 2.5397 0.0238(0)
 12 Se4 ++ 0.775218 0.250000 0.388620 0.000125 0.000000 0.000286 12.1494 2.6296 2.6377 0.0244(0)
 13 Se5 ++ 0.078309 0.072876 0.661950 0.000085 0.000129 0.000189 1.0201 0.7665 4.4930 0.0223(0)
 14 Se6 ++ 0.568968 0.075466 0.669590 0.000083 0.000130 0.000194 8.7891 0.7938 4.5448 0.0227(0)

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Full coordination of atoms will be printed
 The results will be printed in one column with symmetry codes
 Distances and angles will be calculated
 Limits for atom type : As from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Se from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Sb from 0.000 to 3.000
 Distances and angles concerning atom As1
 =====
 As1-Sb1 0 2nd: Sb1 x,y,z
 Sb1-As1-Se1 0 3rd: Se1#0,0,1 x,y,1+z
 Sb1-As1-Se5 0 3rd: Se5 x,y,z
 Sb1-As1-Se5 0 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Sb1-As1-Cu3 0 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 As1-Se1 2.419(3) 2nd: Se1#0,0,1 x,y,1+z
 Se1-As1-Se5 102.79(7) 3rd: Se5 x,y,z
 Se1-As1-Se5 102.79(7) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se1-As1-Cu3 118.23(11) 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 As1-Se5 2.4651(18) 2nd: Se5 x,y,z
 Se5-As1-Se5 98.19(8) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se5-As1-Cu3 116.00(7) 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 As1-Se5 2.4651(18) 2nd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se5-As1-Se5 98.19(8) 3rd: Se5 x,y,z
 Se5-As1-Cu3 116.00(7) 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 As1-Cu3 2.531(4) 2nd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 =====
 Distances and angles concerning atom Sb1
 =====
 Sb1-As1 0 2nd: As1 x,y,z
 As1-Sb1-Se1 0 3rd: Se1#0,0,1 x,y,1+z
 As1-Sb1-Se5 0 3rd: Se5 x,y,z
 As1-Sb1-Se5 0 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 As1-Sb1-Cu3 0 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 Sb1-Se1 2.4193(19) 2nd: Se1#0,0,1 x,y,1+z
 Se1-Sb1-Se5 102.79(4) 3rd: Se5 x,y,z
 Se1-Sb1-Se5 102.79(4) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se1-Sb1-Cu3 118.23(9) 3rd: Cu3#0,0,1 x,y,1+z
 Sb1-Se5 2.4651(13) 2nd: Se5 x,y,z
 Se5-Sb1-Se5 98.19(4) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe

17: 48: 28 page = 3
05-02-05

| | | | |
|-------------|------------|----------------|---------|
| Sb1-Se5 | 2.4651(13) | 2nd: Se5#s-2 | x,y,1+z |
| Se5-Sb1-Se5 | 98.19(4) | 3rd: Se5 | x,y,z |
| Se5-Sb1-Cu3 | 116.00(5) | 3rd: Cu3#0,0,1 | x,y,1+z |
| Sb1-Cu3 | 2.531(3) | 2nd: Cu3#0,0,1 | x,y,1+z |

Distances and angles concerning atom As2

| | | | |
|-------------|------------|----------------|-----------|
| As2-Sb2 | 0 | 2nd: Sb2 | x,y,z |
| Sb2-As2-Se2 | 0 | 3rd: Se2#0,0,1 | x,y,1+z |
| Sb2-As2-Se6 | 0 | 3rd: Se6 | x,y,z |
| Sb2-As2-Se6 | 0 | 3rd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| As2-Se2 | 2.474(3) | 2nd: Se2#0,0,1 | x,y,1+z |
| Se2-As2-Se6 | 100.24(7) | 3rd: Se6 | x,y,z |
| Se2-As2-Se6 | 100.24(7) | 3rd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| As2-Se6 | 2.4568(18) | 2nd: Se6 | x,y,z |
| Se6-As2-Se6 | 96.71(8) | 3rd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| As2-Se6 | 2.4568(18) | 2nd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| Se6-As2-Se6 | 96.71(8) | 3rd: Se6 | x,y,z |

Distances and angles concerning atom Sb2

| | | | |
|-------------|------------|----------------|-----------|
| Sb2-As2 | 0 | 2nd: As2 | x,y,z |
| As2-Sb2-Se2 | 0 | 3rd: Se2#0,0,1 | x,y,1+z |
| As2-Sb2-Se6 | 0 | 3rd: Se6 | x,y,z |
| As2-Sb2-Se6 | 0 | 3rd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| Sb2-Se2 | 2.4735(19) | 2nd: Se2#0,0,1 | x,y,1+z |
| Se2-Sb2-Se6 | 100.24(4) | 3rd: Se6 | x,y,z |
| Se2-Sb2-Se6 | 100.24(4) | 3rd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| Sb2-Se6 | 2.4568(13) | 2nd: Se6 | x,y,z |
| Se6-Sb2-Se6 | 96.71(4) | 3rd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| Sb2-Se6 | 2.4568(13) | 2nd: Se6#s-2 | x,1/2-y,z |
| Se6-Sb2-Se6 | 96.71(4) | 3rd: Se6 | x,y,z |

Distances and angles concerning atom As3

| | | | |
|-------------|----------|-----------------------|------------------|
| As3-Sb3 | 0 | 2nd: Sb3 | x,y,z |
| Sb3-As3-Se3 | 0 | 3rd: Se3 | x,y,z |
| Sb3-As3-Se8 | 0 | 3rd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Sb3-As3-Se8 | 0 | 3rd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| As3-Se3 | 2.462(3) | 2nd: Se3 | x,y,z |
| Se3-As3-Se8 | 97.41(7) | 3rd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se3-As3-Se8 | 97.41(7) | 3rd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| As3-Se8 | 2.476(2) | 2nd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se8-As3-Se8 | 91.67(8) | 3rd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| As3-Se8 | 2.476(2) | 2nd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Se8-As3-Se8 | 91.67(8) | 3rd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |

Distances and angles concerning atom Sb3

| | | | |
|-------------|---|----------|-------|
| Sb3-As3 | 0 | 2nd: As3 | x,y,z |
| As3-Sb3-Se3 | 0 | 3rd: Se3 | x,y,z |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe

17: 48: 28 page = 4
05-02-05

| | | | |
|-------------|------------|-----------------------|------------------|
| Sb3-Se3 | 2.4619(19) | 2nd: Se3 | x,y,z |
| Se3-Sb3-Se8 | 97.41(5) | 3rd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se3-Sb3-Se8 | 97.41(5) | 3rd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Sb3-Se8 | 2.4755(14) | 2nd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se8-Sb3-Se8 | 91.67(5) | 3rd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Sb3-Se8 | 2.4755(14) | 2nd: Se8#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Se8-Sb3-Se8 | 91.67(5) | 3rd: Se8#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |

Distances and angles concerning atom As4

| | | | |
|-------------|------------|-----------------------|------------------|
| As4-Sb4 | 0 | 2nd: Sb4 | x,y,z |
| Sb4-As4-Se4 | 0 | 3rd: Se4 | x,y,z |
| Sb4-As4-Se7 | 0 | 3rd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Sb4-As4-Se7 | 0 | 3rd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| As4-Se4 | 2.482(3) | 2nd: Se4 | x,y,z |
| Se4-As4-Se7 | 100.16(7) | 3rd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se4-As4-Se7 | 100.16(7) | 3rd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| As4-Se7 | 2.4443(18) | 2nd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se7-As4-Se7 | 108.19(9) | 3rd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| As4-Se7 | 2.4443(18) | 2nd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Se7-As4-Se7 | 108.19(9) | 3rd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |

Distances and angles concerning atom Sb4

| | | | |
|-------------|------------|-----------------------|------------------|
| Sb4-As4 | 0 | 2nd: As4 | x,y,z |
| As4-Sb4-Se4 | 0 | 3rd: Se4 | x,y,z |
| As4-Sb4-Se7 | 0 | 3rd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| As4-Sb4-Se7 | 0 | 3rd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Sb4-Se4 | 2.4817(19) | 2nd: Se4 | x,y,z |
| Se4-Sb4-Se7 | 100.16(4) | 3rd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se4-Sb4-Se7 | 100.16(4) | 3rd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Sb4-Se7 | 2.4443(14) | 2nd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |
| Se7-Sb4-Se7 | 108.19(5) | 3rd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Sb4-Se7 | 2.4443(14) | 2nd: Se7#s2t 1, -1, 1 | 1-x, -1/2+y, 1-z |
| Se7-Sb4-Se7 | 108.19(5) | 3rd: Se7#s-1t 1, 1, 1 | 1-x, 1-y, 1-z |

Distances and angles concerning atom Se1

| | | | |
|-------------|------------|-----------------|-----------|
| Se1-As1 | 2.419(3) | 2nd: As1#0,0,-1 | x,y,-1+z |
| As1-Se1-Sb1 | 0 | 3rd: Sb1#0,0,-1 | x,y,-1+z |
| As1-Se1-Cu1 | 98.49(12) | 3rd: Cu1 | x,y,z |
| As1-Se1-Cu5 | 91.19(8) | 3rd: Cu5 | x,y,z |
| As1-Se1-Cu5 | 91.19(8) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z |
| Se1-Sb1 | 2.4193(19) | 2nd: Sb1#0,0,-1 | x,y,-1+z |
| Sb1-Se1-Cu1 | 98.49(11) | 3rd: Cu1 | x,y,z |
| Sb1-Se1-Cu5 | 91.19(7) | 3rd: Cu5 | x,y,z |
| Sb1-Se1-Cu5 | 91.19(7) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z |
| Se1-Cu1 | 2.435(4) | 2nd: Cu1 | x,y,z |
| Cu1-Se1-Cu5 | 65.44(7) | 3rd: Cu5 | x,y,z |
| Cu1-Se1-Cu5 | 65.44(7) | 3rd: Cu5#s-2 | x,1/2-y,z |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
17: 48: 28 05-02-05 page = 5

Se1-Cu5 2.456(2) 130.62(11) 2nd: Cu5 x,y,z
Cu5-Se1-Cu5 130.62(11) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
Se1-Cu5 2.456(2) 130.62(11) 2nd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
Cu5-Se1-Cu5 130.62(11) 3rd: Cu5 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se2

Se2-As2 2.474(3) 2nd: As2#10,0,-1 x,y,-1+z
As2-Se2-Sb2 0 3rd: Sb2#10,0,-1 x,y,-1+z
As2-Se2-Cu8 95.60(9) 3rd: Cu8 x,y,z
As2-Se2-Cu8 95.60(9) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
As2-Se2-Cu9 107.81(8) 3rd: Cu9 x,y,z
As2-Se2-Cu9 107.81(8) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
Se2-Sb2 2.4735(19) 2nd: Sb2#10,0,-1 x,y,-1+z
Sb2-Se2-Cu8 95.60(8) 3rd: Cu8 x,y,z
Sb2-Se2-Cu8 95.60(8) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Sb2-Se2-Cu9 107.81(8) 3rd: Cu9 x,y,z
Sb2-Se2-Cu9 107.81(8) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
Se2-Cu8 2.613(3) 2nd: Cu8 x,y,z
Cu8-Se2-Cu8 66.76(8) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Cu8-Se2-Cu9 98.65(8) 3rd: Cu9 x,y,z
Cu8-Se2-Cu9 153.80(11) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
Se2-Cu8 2.613(3) 2nd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Cu8-Se2-Cu8 66.76(8) 3rd: Cu8 x,y,z
Cu8-Se2-Cu9 153.80(11) 3rd: Cu9 x,y,z
Cu8-Se2-Cu9 98.65(8) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
Se2-Cu9 2.400(3) 2nd: Cu9 x,y,z
Cu9-Se2-Cu9 85.50(10) 3rd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
Se2-Cu9 2.400(3) 2nd: Cu9#s-2 x,1/2-y,z
Cu9-Se2-Cu9 85.50(10) 3rd: Cu9 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se3

Se3-As3 2.462(3) 2nd: As3 x,y,z
As3-Se3-Sb3 0 3rd: Sb3 x,y,z
As3-Se3-Cu1 135.72(12) 3rd: Cu1 x,y,z
As3-Se3-Cu3 117.37(13) 3rd: Cu3 x,y,z
As3-Se3-Cu7 82.49(7) 3rd: Cu7 x,y,z
As3-Se3-Cu7 82.49(7) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
Se3-Sb3 2.4619(19) 2nd: Sb3 x,y,z
Sb3-Se3-Cu1 135.72(11) 3rd: Cu1 x,y,z
Sb3-Se3-Cu3 117.37(12) 3rd: Cu3 x,y,z
Sb3-Se3-Cu7 82.49(7) 3rd: Cu7 x,y,z
Sb3-Se3-Cu7 82.49(7) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
Se3-Cu1 2.554(4) 2nd: Cu1 x,y,z
Cu1-Se3-Cu3 106.91(13) 3rd: Cu3 x,y,z
Cu1-Se3-Cu7 110.92(7) 3rd: Cu7 x,y,z
Cu1-Se3-Cu7 110.92(7) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
Se3-Cu3 2.398(4) 2nd: Cu3 x,y,z
Cu3-Se3-Cu7 74.03(7) 3rd: Cu7 x,y,z
Cu3-Se3-Cu7 74.03(7) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
Se3-Cu7 2.438(2) 2nd: Cu7 x,y,z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
17: 48: 28 05-02-05 page = 6

Cu7-Se3-Cu7 132.92(11) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
Se3-Cu7 2.438(2) 2nd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
Cu7-Se3-Cu7 132.92(11) 3rd: Cu7 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se4

Se4-As4 2.482(3) 2nd: As4 x,y,z
As4-Se4-Sb4 0 3rd: Sb4 x,y,z
As4-Se4-Cu6 103.69(16) 3rd: Cu6 x,y,z
As4-Se4-Cu6 103.69(16) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
As4-Se4-Cu8 120.89(9) 3rd: Cu8 x,y,z
As4-Se4-Cu8 120.89(9) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Se4-Sb4 2.4817(19) 2nd: Sb4 x,y,z
Sb4-Se4-Cu6 103.69(16) 3rd: Cu6 x,y,z
Sb4-Se4-Cu6 103.69(16) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
Sb4-Se4-Cu8 120.89(8) 3rd: Cu8 x,y,z
Sb4-Se4-Cu8 120.89(8) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Se4-Cu6 2.369(5) 2nd: Cu6 x,y,z
Cu6-Se4-Cu6 107.48(19) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
Cu6-Se4-Cu8 75.9(2) 3rd: Cu8 x,y,z
Cu6-Se4-Cu8 133.5(2) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Se4-Cu6 2.369(5) 2nd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
Cu6-Se4-Cu6 107.48(19) 3rd: Cu6 x,y,z
Cu6-Se4-Cu8 133.5(2) 3rd: Cu8 x,y,z
Cu6-Se4-Cu8 75.9(2) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Se4-Cu8 2.490(3) 2nd: Cu8 x,y,z
Cu8-Se4-Cu8 70.52(9) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Se4-Cu8 2.490(3) 2nd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
Cu8-Se4-Cu8 70.52(9) 3rd: Cu8 x,y,z

Distances and angles concerning atom Se5

Se5-As1 2.4651(18) 2nd: As1 x,y,z
As1-Se5-Sb1 0 3rd: Sb1 x,y,z
As1-Se5-Cu1 79.42(8) 3rd: Cu1 x,y,z
As1-Se5-Cu5 136.73(8) 3rd: Cu5 x,y,z
As1-Se5-Cu5 111.60(9) 3rd: Cu5#s-110,0,1 -x,-y,1-z
As1-Se5-Cu6 95.31(13) 3rd: Cu6#s-111,0,1 1-x,-y,1-z
Se5-Sb1 2.4651(13) 2nd: Sb1 x,y,z
Sb1-Se5-Cu1 79.42(7) 3rd: Cu1 x,y,z
Sb1-Se5-Cu5 136.73(7) 3rd: Cu5 x,y,z
Sb1-Se5-Cu5 111.60(8) 3rd: Cu5#s-110,0,1 -x,-y,1-z
Sb1-Se5-Cu6 95.31(12) 3rd: Cu6#s-111,0,1 1-x,-y,1-z
Se5-Cu1 2.499(2) 2nd: Cu1 x,y,z
Cu1-Se5-Cu5 57.31(7) 3rd: Cu5 x,y,z
Cu1-Se5-Cu5 129.92(11) 3rd: Cu5#s-110,0,1 -x,-y,1-z
Cu1-Se5-Cu6 129.05(19) 3rd: Cu6#s-111,0,1 1-x,-y,1-z
Se5-Cu5 2.951(3) 2nd: Cu5 x,y,z
Cu5-Se5-Cu5 97.11(9) 3rd: Cu5#s-110,0,1 -x,-y,1-z
Cu5-Se5-Cu6 111.65(12) 3rd: Cu6#s-111,0,1 1-x,-y,1-z
Se5-Cu5 2.425(3) 2nd: Cu5#s-110,0,1 -x,-y,1-z
Cu5-Se5-Cu5 97.11(9) 3rd: Cu5 x,y,z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 17: 48: 28 05-02-05 page = 7

Cu5-Se5-Cu6 99.40(18) 3rd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se5-Cu6 2.379(7) 2nd: Cu6#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z

Distances and angles concerning atom Se6

Se6-As2 2.4568(18) 2nd: As2 x,y,z
 As2-Se6-Sb2 0 3rd: Sb2 x,y,z
 As2-Se6-Cu7 88.57(7) 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 As2-Se6-Cu8 95.71(8) 3rd: Cu8 x,y,z
 As2-Se6-Cu9 102.42(8) 3rd: Cu9#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se6-Sb2 2.4568(13) 2nd: Sb2 x,y,z
 Sb2-Se6-Cu7 88.57(7) 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Sb2-Se6-Cu8 95.71(7) 3rd: Cu8 x,y,z
 Sb2-Se6-Cu9 102.42(7) 3rd: Cu9#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se6-Cu7 2.401(2) 2nd: Cu7#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Cu7-Se6-Cu8 72.01(8) 3rd: Cu8 x,y,z
 Cu7-Se6-Cu9 67.38(8) 3rd: Cu9#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se6-Cu8 2.426(3) 2nd: Cu8 x,y,z
 Cu8-Se6-Cu9 134.69(10) 3rd: Cu9#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z
 Se6-Cu9 2.430(3) 2nd: Cu9#s-1t1,0,1 1-x,-y,1-z

Distances and angles concerning atom Se7

Se7-As4 2.4443(18) 2nd: As4#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 As4-Se7-Sb4 0 3rd: Sb4#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 As4-Se7-Cu5 86.60(8) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 As4-Se7-Cu6 119.19(14) 3rd: Cu6#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 As4-Se7-Cu7 115.32(9) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se7-Sb4 2.4443(14) 2nd: Sb4#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 Sb4-Se7-Cu5 86.60(7) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Sb4-Se7-Cu6 119.19(14) 3rd: Cu6#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Sb4-Se7-Cu7 115.32(7) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se7-Cu5 2.390(3) 2nd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu5-Se7-Cu6 110.89(19) 3rd: Cu6#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Cu5-Se7-Cu7 113.42(9) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se7-Cu6 2.435(4) 2nd: Cu6#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Cu6-Se7-Cu7 109.58(19) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Se7-Cu7 2.411(2) 2nd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z

Distances and angles concerning atom Se8

Se8-As3 2.476(2) 2nd: As3#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 As3-Se8-Sb3 0 3rd: Sb3#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 As3-Se8-Cu3 88.59(8) 3rd: Cu3#s-1t1,1,0 1-x,1-y,-z
 As3-Se8-Cu6 127.64(11) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 As3-Se8-Cu8 102.08(8) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 As3-Se8-Cu9 103.74(9) 3rd: Cu9#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Se8-Sb3 2.4755(14) 2nd: Sb3#s-1t1,1,1 1-x,1-y,1-z
 Sb3-Se8-Cu3 88.59(7) 3rd: Cu3#s-1t1,1,0 1-x,1-y,-z
 Sb3-Se8-Cu6 127.64(11) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 Sb3-Se8-Cu8 102.08(7) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Sb3-Se8-Cu9 103.74(8) 3rd: Cu9#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 17: 48: 28 05-02-05 page = 8

Se8-Cu3 2.512(3) 2nd: Cu3#s-1t1,1,0 1-x,1-y,-z
 Cu3-Se8-Cu6 93.82(14) 3rd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 Cu3-Se8-Cu8 161.88(11) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Cu3-Se8-Cu9 78.96(10) 3rd: Cu9#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Se8-Cu6 2.843(7) 2nd: Cu6#s-2 x,1/2-y,z
 Cu6-Se8-Cu8 68.07(13) 3rd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Cu6-Se8-Cu9 128.08(12) 3rd: Cu9#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Se8-Cu8 2.474(3) 2nd: Cu8#s-2 x,1/2-y,z
 Cu8-Se8-Cu9 111.97(10) 3rd: Cu9#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z
 Se8-Cu9 2.368(3) 2nd: Cu9#s2t1,0,0 1-x,1/2+y,-z

Distances and angles concerning atom Cu1

Cu1-Se1 2.435(4) 2nd: Se1 x,y,z
 Se1-Cu1-Se3 114.15(14) 3rd: Se3 x,y,z
 Se1-Cu1-Se5 120.32(10) 3rd: Se5 x,y,z
 Se1-Cu1-Se5 120.32(10) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se1-Cu1-Cu5 57.65(8) 3rd: Cu5 x,y,z
 Se1-Cu1-Cu5 57.65(8) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu1-Se3 2.554(4) 2nd: Se3 x,y,z
 Se3-Cu1-Se5 100.98(11) 3rd: Se5 x,y,z
 Se3-Cu1-Se5 100.98(11) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se3-Cu1-Cu5 100.61(10) 3rd: Cu5 x,y,z
 Se3-Cu1-Cu5 100.61(10) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu1-Se5 2.499(2) 2nd: Se5 x,y,z
 Se5-Cu1-Se5 96.41(11) 3rd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se5-Cu1-Cu5 69.97(7) 3rd: Cu5 x,y,z
 Se5-Cu1-Cu5 156.34(17) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu1-Se5 2.499(2) 2nd: Se5#s-2 x,1/2-y,z
 Se5-Cu1-Se5 96.41(11) 3rd: Se5 x,y,z
 Se5-Cu1-Cu5 156.34(17) 3rd: Cu5 x,y,z
 Se5-Cu1-Cu5 69.97(7) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu1-Cu5 2.643(3) 2nd: Cu5 x,y,z
 Cu5-Cu1-Cu5 115.13(14) 3rd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu1-Cu5 2.643(3) 2nd: Cu5#s-2 x,1/2-y,z
 Cu5-Cu1-Cu5 115.13(14) 3rd: Cu5 x,y,z

Distances and angles concerning atom Cu3

Cu3-As1 2.531(4) 2nd: As1#0,0,-1 x,y,-1+z
 As1-Cu3-Sb1 0 3rd: Sb1#0,0,-1 x,y,-1+z
 As1-Cu3-Se3 102.22(14) 3rd: Se3 x,y,z
 As1-Cu3-Se8 101.47(10) 3rd: Se8#s-1t1,1,0 1-x,1-y,-z
 As1-Cu3-Se8 101.47(10) 3rd: Se8#s2t1,-1,0 1-x,-1/2+y,-z
 As1-Cu3-Cu7 111.25(10) 3rd: Cu7 x,y,z
 As1-Cu3-Cu7 111.25(10) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z
 Cu3-Sb1 2.531(3) 2nd: Sb1#0,0,-1 x,y,-1+z
 Sb1-Cu3-Se3 102.22(14) 3rd: Se3 x,y,z
 Sb1-Cu3-Se8 101.47(10) 3rd: Se8#s-1t1,1,0 1-x,1-y,-z
 Sb1-Cu3-Se8 101.47(10) 3rd: Se8#s2t1,-1,0 1-x,-1/2+y,-z
 Sb1-Cu3-Cu7 111.25(10) 3rd: Cu7 x,y,z
 Sb1-Cu3-Cu7 111.25(10) 3rd: Cu7#s-2 x,1/2-y,z

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe

17: 48: 28 05-02-05 page = 9

| | | | | | |
|-------------|------------|--------------------|------------------------|---------------------|--|
| Cu3-Se3 | 2.398(4) | 2nd: Se3 | x,y,z | | |
| Se3-Cu3-Se8 | 128.42(9) | 3rd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | | |
| Se3-Cu3-Se8 | | 128.42(9) | 3rd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se3-Cu3-Cu7 | 53.61(7) | 3rd: Cu7 | x,y,z | | |
| Se3-Cu3-Cu7 | 53.61(7) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu3-Se8 | 2.512(3) | 2nd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | | |
| Se8-Cu3-Se8 | | 89.95(12) | 3rd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 146.02(15) | 3rd: Cu7 | x,y,z | | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 75.17(6) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu3-Se8 | 2.512(3) | 2nd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | | |
| Se8-Cu3-Se8 | 89.95(12) | 3rd: Se8#s-1t1,1,0 | 1-x,1-y,-z | | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 75.17(6) | 3rd: Cu7 | x,y,z | | |
| Se8-Cu3-Cu7 | 146.02(15) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu3-Cu7 | 2.912(3) | 2nd: Cu7 | x,y,z | | |
| Cu7-Cu3-Cu7 | 100.28(11) | 3rd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu3-Cu7 | 2.912(3) | 2nd: Cu7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu7-Cu3-Cu7 | 100.28(11) | 3rd: Cu7 | x,y,z | | |

Distances and angles concerning atom Cu5

| | | | | | |
|-------------|------------|--------------------|-----------|--|--|
| Cu5-Se1 | 2.456(2) | 2nd: Se1 | x,y,z | | |
| Se1-Cu5-Se5 | 104.31(9) | 3rd: Se5 | x,y,z | | |
| Se1-Cu5-Se5 | 109.10(10) | 3rd: Se5#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | | |
| Se1-Cu5-Se7 | 122.12(11) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se1-Cu5-Cu1 | 56.91(8) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| Cu5-Se5 | 2.951(3) | 2nd: Se5 | x,y,z | | |
| Se5-Cu5-Se5 | 82.89(8) | 3rd: Se5#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | | |
| Se5-Cu5-Se7 | 101.01(9) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se5-Cu5-Cu1 | 52.72(8) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| Cu5-Se5 | 2.425(3) | 2nd: Se5#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | | |
| Se5-Cu5-Se5 | 82.89(8) | 3rd: Se5 | x,y,z | | |
| Se5-Cu5-Se7 | 125.16(10) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se5-Cu5-Cu1 | 117.93(13) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| Cu5-Se7 | 2.390(3) | 2nd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se7-Cu5-Cu1 | 106.12(12) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| Cu5-Cu1 | 2.643(3) | 2nd: Cu1 | x,y,z | | |

Distances and angles concerning atom Cu6

| | | | | | |
|-------------|------------|------------------------|------------------------|---------------------|--|
| Cu6-Se4 | 2.369(5) | 2nd: Se4 | x,y,z | | |
| Se4-Cu6-Se5 | 121.2(2) | 3rd: Se5#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se4-Cu6-Se7 | | 124.5(2) | 3rd: Se7#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se4-Cu6-Se8 | 103.9(3) | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se4-Cu6-Cu8 | 53.85(16) | 3rd: Cu8 | x,y,z | | |
| Cu6-Se5 | 2.379(7) | 2nd: Se5#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se5-Cu6-Se7 | | 105.6(2) | 3rd: Se7#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se5-Cu6-Se8 | 104.66(18) | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se5-Cu6-Cu8 | 126.05(19) | 3rd: Cu8 | x,y,z | | |
| Cu6-Se7 | 2.435(4) | 2nd: Se7#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | | |
| Se7-Cu6-Se8 | 90.34(18) | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se7-Cu6-Cu8 | 119.0(3) | 3rd: Cu8 | x,y,z | | |
| Cu6-Se8 | 2.843(7) | 2nd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe

17: 48: 28 05-02-05 page = 10

| | | | | | |
|-------------|-----------|----------|-------|--|--|
| Se8-Cu6-Cu8 | 50.10(14) | 3rd: Cu8 | x,y,z | | |
| Cu6-Cu8 | 2.991(8) | 2nd: Cu8 | x,y,z | | |

Distances and angles concerning atom Cu7

| | | | | | |
|-------------|------------|--------------------|------------|--|--|
| Cu7-Se3 | 2.438(2) | 2nd: Se3 | x,y,z | | |
| Se3-Cu7-Se6 | 135.92(10) | 3rd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se3-Cu7-Se7 | 102.90(9) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se3-Cu7-Cu3 | 52.36(8) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Se3-Cu7-Cu8 | 115.20(10) | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se3-Cu7-Cu9 | 100.46(10) | 3rd: Cu9 | x,y,z | | |
| Cu7-Se6 | 2.401(2) | 2nd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se6-Cu7-Se7 | 121.18(10) | 3rd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se6-Cu7-Cu3 | 124.12(11) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Se6-Cu7-Cu8 | 54.39(7) | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se6-Cu7-Cu9 | 56.81(7) | 3rd: Cu9 | x,y,z | | |
| Cu7-Se7 | 2.411(2) | 2nd: Se7#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se7-Cu7-Cu3 | 87.85(9) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Se7-Cu7-Cu8 | 107.16(9) | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se7-Cu7-Cu9 | 122.76(10) | 3rd: Cu9 | x,y,z | | |
| Cu7-Cu3 | 2.912(3) | 2nd: Cu3 | x,y,z | | |
| Cu3-Cu7-Cu8 | 163.24(11) | 3rd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Cu3-Cu7-Cu9 | 67.31(10) | 3rd: Cu9 | x,y,z | | |
| Cu7-Cu8 | 2.838(3) | 2nd: Cu8#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Cu8-Cu7-Cu9 | 108.56(10) | 3rd: Cu9 | x,y,z | | |
| Cu7-Cu9 | 2.680(3) | 2nd: Cu9 | x,y,z | | |

Distances and angles concerning atom Cu8

| | | | | | |
|-------------|------------|--------------------|------------|--|--|
| Cu8-Se2 | 2.613(3) | 2nd: Se2 | x,y,z | | |
| Se2-Cu8-Se4 | 100.72(9) | 3rd: Se4 | x,y,z | | |
| Se2-Cu8-Se6 | 104.34(10) | 3rd: Se6 | x,y,z | | |
| Se2-Cu8-Se8 | 103.01(9) | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se2-Cu8-Cu6 | 113.91(12) | 3rd: Cu6 | x,y,z | | |
| Se2-Cu8-Cu7 | 157.73(12) | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se2-Cu8-Cu8 | 56.62(7) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu8-Se4 | 2.490(3) | 2nd: Se4 | x,y,z | | |
| Se4-Cu8-Se6 | 120.96(10) | 3rd: Se6 | x,y,z | | |
| Se4-Cu8-Se8 | 111.95(10) | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se4-Cu8-Cu6 | 50.20(11) | 3rd: Cu6 | x,y,z | | |
| Se4-Cu8-Cu7 | 94.74(9) | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se4-Cu8-Cu8 | 54.74(7) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu8-Se6 | 2.426(3) | 2nd: Se6 | x,y,z | | |
| Se6-Cu8-Se8 | 112.98(10) | 3rd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se6-Cu8-Cu6 | 141.65(13) | 3rd: Cu6 | x,y,z | | |
| Se6-Cu8-Cu7 | 53.59(7) | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se6-Cu8-Cu8 | 99.45(9) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu8-Se8 | 2.474(3) | 2nd: Se8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Se8-Cu8-Cu6 | 61.84(12) | 3rd: Cu6 | x,y,z | | |
| Se8-Cu8-Cu7 | 85.68(9) | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | | |
| Se8-Cu8-Cu8 | 145.81(10) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z | | |
| Cu8-Cu6 | 2.991(8) | 2nd: Cu6 | x,y,z | | |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe
 Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃ aus Mischkristallreihe

17: 48: 28 page = 11
 05-02-05

| | | | |
|-------------|------------|--------------------|------------|
| Cu6-Cu8-Cu7 | 88.31(12) | 3rd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z |
| Cu6-Cu8-Cu8 | 99.09(13) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z |
| Cu8-Cu7 | 2.838(3) | 2nd: Cu7#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z |
| Cu7-Cu8-Cu8 | 123.99(10) | 3rd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z |
| Cu8-Cu8 | 2.875(3) | 2nd: Cu8#s-2 | x,1/2-y,z |

Distances and angles concerning atom Cu9

=====

| | | | | |
|-------------|------------|------------------------|---------------------|--|
| Cu9-Se2 | 2.400(3) | 2nd: Se2 | x,y,z | |
| Se2-Cu9-Se6 | 115.29(10) | 3rd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se2-Cu9-Se8 | 128.78(11) | 3rd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se2-Cu9-Cu7 | 130.86(11) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu9-Se6 | 2.430(3) | 2nd: Se6#s-1t1,0,1 | 1-x,-y,1-z | |
| Se6-Cu9-Se8 | 115.86(11) | 3rd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se6-Cu9-Cu7 | 55.81(7) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu9-Se8 | 2.368(3) | 2nd: Se8#s2t 1, - 1, 0 | 1- x, - 1/ 2+y, - z | |
| Se8-Cu9-Cu7 | 82.11(9) | 3rd: Cu7 | x,y,z | |
| Cu9-Cu7 | 2.680(3) | 2nd: Cu7 | x,y,z | |

9.6 Differenzfourieranalyse von Cu₃As_{0.9}Sb_{0.1}Se₃

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3As0.9Sb0.1Se3 aus Mischkristallreihe
page = 1
17:48:44 05-02-05

The following lines were read as a control data :
=>maptype 6<=
=>end<=

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters : 15.8390 10.5185 6.7956 90.000 92.806 90.000 Volume : 1130.8
Reciprocal parameters : 0.063211 0.095071 0.147331 90.000 87.194 90.000 Volume : 0.000884

Centrosymmetric space group : P21/m

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
-x 1/2+y -z

f f' atomic scattering coefficients
As 0.050 2.006 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
Se -0.093 2.226 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900
Sb -0.587 1.546 19.641800 5.303400 19.045500 0.460700 5.037100 27.907400 2.682700 75.282501 4.590900

Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier
No weighting of reflections will be applied
Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation
Limits of sin(theta)/lambda for acceptance are : 0.000000 10.000000

Scope of the map :
x3 from -0.0370 to 1.0370 step 0.0370
x1 from -0.0159 to 1.0159 step 0.0159
x2 from -0.0227 to 0.2727 step 0.0227

Orientation : 312
Maximal density : 2.07, minimal density : -2.14

Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 10

```

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3As0.9Sb0.1Se3 aus Mischkristallreihe
page = 2
17:48:44 05-02-05

The list of positive peaks written to the m40 file
x y z rho rel x y z rho rel
1. 0.953230 0.250000 0.650323 2.09 977 6. 0.052692 0.027270 0.105617 1.42 664
2. 0.744178 0.250000 0.377404 1.73 809 7. 0.036442 0.250000 0.456255 1.42 664
3. 0.599216 0.082808 0.364520 1.72 804 8. 0.825922 0.065549 0.785586 1.40 655
4. 0.325150 0.250000 0.349873 1.66 776 9. 0.072900 0.064719 0.662167 1.35 631 =Se5
5. 0.396706 0.136920 0.224266 1.49 697 10. 0.802472 0.062940 0.306048 1.34 627

Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 10

The list of negative peaks written to the m40 file
x y z rho rel x y z rho rel
1. 0.960226 0.250000 0.397225 -2.16 -1010 6. 0.382820 0.250000 0.933465 -1.46 -683
2. 0.665528 0.137868 0.432890 -1.77 -828 7. 0.317539 0.071725 0.384970 -1.44 -673
3. 0.219008 0.250000 0.304898 -1.64 -767 8. 0.196731 0.250000 0.727294 -1.40 -655
4. 0.232835 0.250000 0.980500 -1.64 -767 9. 0.811384 0.059867 0.490268 -1.38 -645
5. 0.082313 0.250000 0.828162 -1.58 -739 10. 0.072615 0.134046 0.613760 -1.38 -645

```

9.7 Verfeinerung von Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃

```
Refinement program                               page = 1
structure : Cu3As05Sb05Se3 Daten Zabel standardisierte Aufstellung; Daten Pfitzner Habilitat 18:02:40 05-02-05
The following lines were read as a control data :
=>cycles 999 fofc 1 fsquare 1 autkeys 0 useunobs 0 badref 2 unstab 2 snlrmx 25<=
=>siglevel 2<=
=>## begin restric block ##<=
=>restric sb1 11 as1<=
=>restric sb2 11 as2<=
=>restric sb3 11 as3<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>equation : a[as1]=0.5-a[as1]<=
=>equation : a[as2]=0.5-a[as2]<=
=>equation : a[as3]=0.5-a[as3]<=
=>equation : a[cu4]=1-a[cu4]<=
=>equation : a[cu5]=1-a[cu5]<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfix block ##<=
=>## end distfix block ##<=
=>## begin anglex block ##<=
=>## end anglex block ##<=
=>## begin torsfix block ##<=
=>## end torsfix block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=
```

* Run parameters *

Structure refinement in 999 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F²
Weight 1/sig(I)² coefficient of instability : 0.02
Reflections with I<2sig(I) will be omitted
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |Fo-Fc|>2sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied

* Radiation *

Radiation type : X-ray tube

```
Refinement program                               page = 2
structure : Cu3As05Sb05Se3 Daten Zabel standardisierte Aufstellung; Daten Pfitzner Habilitat 18:02:40 05-02-05
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, I(KAlpha2)/I(KAlpha1) : 0.499
Monochromator : perpendicular setting, glancing angle : 0.00
```

* Structure data *

Cell parameters : 24.1498 10.5803 6.8169 90.000 90.000 90.000 Volume : 1741.8
Reciprocal parameters : 0.041408 0.094515 0.146694 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.000574

Centrosymmetric space group : Pnma

List of centring vectors :

0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :

```

  x   y   z
1/2+x y 1/2-z
1/2-x 1/2+y 1/2+z
-x 1/2+y -z
```

f f* atomic scattering coefficients

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|-------|-----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| As | -0.093 | 2.226 | 16.672300 | 2.634500 | 6.070100 | 0.264700 | 3.431300 | 12.947900 | 4.277900 | 47.797199 | 2.531000 |
| Cu | 0.320 | 1.265 | 13.338000 | 3.582800 | 7.167600 | 0.247000 | 5.615800 | 11.396600 | 1.673500 | 64.812599 | 1.191000 |
| Sb | 0.050 | 2.006 | 19.641800 | 5.303400 | 19.045500 | 0.460700 | 5.037100 | 27.907400 | 2.682700 | 75.282501 | 4.590900 |
| Se | -0.587 | 1.546 | 17.000601 | 2.409800 | 5.819600 | 0.272600 | 3.973100 | 15.237200 | 4.354300 | 43.816299 | 2.840900 |

F(000) = 2805.

Equations induced by symmetry :

```

y[Sb1]=0.25
U12[Sb1]=0
U23[Sb1]=0
y[As1]=0.25
U12[As1]=0
U23[As1]=0
y[Sb2]=0.25
U12[Sb2]=0
U23[Sb2]=0
y[As2]=0.25
U12[As2]=0
U23[As2]=0
y[Sb3]=0.25
```

Refinement program
 structure : Cu3As05Sb05Se3 Daten Zabel standartisierte Aufstellung; Daten Pfitzner Habilitat
 18: 02: 40 05-02-05 page = 3

U12[Sb3]=0
 U23[Sb3]=0
 y[As3]=0.25
 U12[As3]=0
 U23[As3]=0
 y[Se1]=0.25
 U12[Se1]=0
 U23[Se1]=0
 y[Se2]=0.25
 U12[Se2]=0
 U23[Se2]=0
 y[Se3]=0.25
 U12[Se3]=0
 U23[Se3]=0
 y[Cu3]=0.25
 U12[Cu3]=0
 U23[Cu3]=0

 * User defined constraints/restraints *

Equations defined by user :

ai[As1]=0.5-ai[Sb1]
 ai[As2]=0.5-ai[Sb2]
 ai[As3]=0.5-ai[Sb3]
 ai[Cu4]=1-ai[Cu4]
 ai[Cu5]=1-ai[Cu5]

Restrictions defined by user :

Restriction of atoms : Sb1 As1
 ... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

Restriction of atoms : Sb2 As2
 ... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

Restriction of atoms : Sb3 As3
 ... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

 * User defined keep commands *

None

Refinement program
 structure : Cu3As05Sb05Se3 Daten Zabel standartisierte Aufstellung; Daten Pfitzner Habilitat
 18: 02: 40 05-02-05 page = 4

 * Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFg) | nref | sinthl | ext | sc |
|----|---|---|----------|----------|-----------|----------|----------|---------|----------|-------|----------|-------|----|
| 4 | 0 | 0 | 74.5902 | 89.0374 | -158.8115 | -7.0467 | -14.4472 | 3.0170 | -5.2524 | 1 # | 0.082816 | 1.000 | 1 |
| 6 | 0 | 0 | 288.4992 | 237.9304 | -424.2281 | -22.0718 | 50.5688 | 5.8528 | 7.8829 | 2 # | 0.124225 | 1.000 | 1 |
| 8 | 0 | 0 | 37.2035 | 49.9481 | -89.0402 | -4.9488 | -12.7446 | 1.9884 | -7.5074 | 3 # | 0.165633 | 1.000 | 1 |
| 10 | 0 | 0 | 51.5568 | 69.3051 | -123.5611 | -6.6073 | -17.7483 | 1.5491 | -13.4296 | 4 # | 0.207041 | 1.000 | 1 |
| 12 | 0 | 0 | 128.6709 | 117.7979 | -209.9779 | -11.9368 | 10.8730 | 2.6426 | 3.9406 | 5 # | 0.248449 | 1.000 | 1 |
| 14 | 0 | 0 | 116.1671 | 126.0526 | -224.5384 | -15.2388 | -9.8855 | 2.4069 | -4.2818 | 6 # | 0.289857 | 1.000 | 1 |
| 16 | 0 | 0 | 114.7354 | 119.8329 | -213.4447 | -14.6993 | -5.0976 | 2.3684 | -2.2002 | 7 # | 0.331266 | 1.000 | 1 |
| 18 | 0 | 0 | 20.2929 | 10.8708 | 19.2961 | 2.0877 | 9.4221 | 2.0970 | 3.4500 | 8 # | 0.372674 | 1.000 | 1 |
| 20 | 0 | 0 | 44.3272 | 48.2837 | 85.9684 | 6.3956 | -3.9565 | 1.2779 | -3.2342 | 9 # | 0.414082 | 1.000 | 1 |
| 26 | 0 | 0 | 65.3353 | 68.6202 | -121.9679 | -11.5630 | -3.2849 | 1.4757 | -2.2820 | 12 # | 0.538307 | 1.000 | 1 |
| 6 | 1 | 0 | 272.6305 | 208.8017 | -372.2865 | -19.4729 | 63.8288 | 5.4871 | 10.2709 | 17 # | 0.132910 | 1.000 | 1 |
| 8 | 1 | 0 | 122.3695 | 129.7442 | 231.3721 | 11.2571 | -7.3746 | 2.5549 | -2.9734 | 18 # | 0.172243 | 1.000 | 1 |
| 10 | 1 | 0 | 60.9867 | 65.9771 | -117.5673 | -7.3341 | -4.9804 | 1.4794 | -3.5039 | 19 # | 0.212366 | 1.000 | 1 |
| 12 | 1 | 0 | 129.7802 | 122.6132 | -218.5352 | -12.8757 | 7.1670 | 2.6520 | 2.6279 | 20 # | 0.252904 | 1.000 | 1 |
| 18 | 1 | 0 | 46.6444 | 49.3330 | 87.8368 | 6.5316 | -2.6886 | 1.2087 | -2.2884 | 23 # | 0.375658 | 1.000 | 1 |
| 20 | 1 | 0 | 54.7969 | 50.9348 | 90.6538 | 7.2005 | 3.8621 | 1.2882 | 2.8924 | 24 # | 0.416770 | 1.000 | 1 |
| 28 | 1 | 0 | 41.6101 | 38.4332 | 68.2734 | 6.8761 | 3.1769 | 1.1884 | 2.5712 | 28 # | 0.581638 | 1.000 | 1 |
| 6 | 2 | 0 | 21.6518 | 11.5353 | 20.5709 | 1.0002 | 10.1164 | 2.9257 | 2.6499 | 33 # | 0.156093 | 1.000 | 1 |
| 8 | 2 | 0 | 39.3357 | 44.9838 | 80.1805 | 4.6349 | -5.6481 | 1.6500 | -3.6689 | 34 # | 0.190702 | 1.000 | 1 |
| 26 | 2 | 0 | 36.4115 | 33.5763 | 59.6854 | 5.5968 | 2.8352 | 1.1680 | 2.3329 | 43 # | 0.546541 | 1.000 | 1 |
| 4 | 3 | 0 | 112.0933 | 137.2215 | 244.6825 | 12.3878 | -25.1283 | 2.4532 | -11.3913 | 47 # | 0.164189 | 1.000 | 1 |
| 6 | 3 | 0 | 315.2800 | 278.8183 | -496.9891 | -28.4609 | 36.4617 | 6.3283 | 5.4285 | 48 # | 0.188498 | 1.000 | 1 |
| 8 | 3 | 0 | 121.6618 | 127.2192 | 226.8017 | 12.3504 | -5.5574 | 2.5026 | -2.2713 | 49 # | 0.218022 | 1.000 | 1 |
| 12 | 3 | 0 | 246.7227 | 225.3972 | 401.4966 | 27.3210 | 21.3255 | 4.9536 | 4.1190 | 51 # | 0.286053 | 1.000 | 1 |
| 14 | 3 | 0 | 56.2903 | 61.1284 | -108.9146 | -6.9938 | -4.8381 | 1.4580 | -3.4609 | 52 # | 0.322672 | 1.000 | 1 |
| 18 | 3 | 0 | 109.0280 | 96.0411 | 170.9581 | 13.2685 | 12.9868 | 2.2252 | 5.4887 | 54 # | 0.398730 | 1.000 | 1 |
| 26 | 3 | 0 | 38.5902 | 41.5979 | -73.9022 | -7.3725 | -3.0077 | 1.0540 | -2.9648 | 58 # | 0.556663 | 1.000 | 1 |
| 0 | 4 | 0 | 331.9976 | 297.1182 | 529.5911 | 30.6289 | 34.8794 | 6.7191 | 4.9184 | 61 # | 0.189031 | 1.000 | 1 |
| 2 | 4 | 0 | 112.0933 | 127.1326 | -226.6480 | -12.3292 | -15.0394 | 2.4423 | -6.5711 | 62 # | 0.193513 | 1.000 | 1 |
| 4 | 4 | 0 | 35.0300 | 40.5354 | -72.2882 | -3.4850 | -5.5054 | 1.9847 | -2.9919 | 63 # | 0.206376 | 1.000 | 1 |
| 6 | 4 | 0 | 113.4716 | 89.6992 | 159.9206 | 8.5560 | 23.7724 | 2.3724 | 8.9707 | 64 # | 0.226195 | 1.000 | 1 |
| 12 | 4 | 0 | 249.8414 | 233.9193 | 416.6572 | 28.6413 | 15.9221 | 5.0150 | 3.0737 | 67 # | 0.312185 | 1.000 | 1 |
| 28 | 4 | 0 | 19.8116 | 15.6190 | 27.7215 | 3.0271 | 4.1926 | 1.4824 | 2.5290 | 75 # | 0.609758 | 1.000 | 1 |
| 2 | 5 | 0 | 51.8932 | 56.7476 | 101.1700 | 5.4640 | -4.8545 | 1.6603 | -3.0606 | 77 # | 0.239889 | 1.000 | 1 |
| 6 | 5 | 0 | 440.1340 | 396.4285 | -706.3997 | -44.2644 | 43.7054 | 8.8170 | 4.7109 | 79 # | 0.268953 | 1.000 | 1 |
| 18 | 5 | 0 | 76.9194 | 85.4459 | 152.0454 | 12.4653 | -8.5265 | 1.6313 | -5.5164 | 85 # | 0.441269 | 1.000 | 1 |
| 24 | 5 | 0 | 86.5852 | 90.1075 | -160.1408 | -15.3866 | -3.5223 | 1.7953 | -2.0019 | 88 # | 0.550218 | 1.000 | 1 |
| 6 | 6 | 0 | 182.8784 | 172.7431 | 307.7199 | 20.7127 | 10.1353 | 3.7000 | 2.6634 | 93 # | 0.309564 | 1.000 | 1 |
| 8 | 6 | 0 | 57.1402 | 60.5596 | 107.8716 | 7.3728 | -3.4194 | 1.5861 | -2.2203 | 94 # | 0.328379 | 1.000 | 1 |
| 18 | 6 | 0 | 61.7082 | 57.0291 | -101.4292 | -8.9116 | 4.6791 | 1.4853 | 3.0308 | 99 # | 0.468278 | 1.000 | 1 |
| 2 | 7 | 0 | 18.0333 | 9.6196 | 17.1580 | 0.7601 | 8.4137 | 3.2061 | 2.0121 | 105 # | 0.333385 | 1.000 | 1 |
| 12 | 7 | 0 | 79.0576 | 70.5975 | 125.6484 | 9.9920 | 8.4601 | 1.7781 | 4.5034 | 110 # | 0.413712 | 1.000 | 1 |
| 16 | 7 | 0 | 32.2769 | 39.0471 | 69.4634 | 5.9164 | -6.7702 | 1.5462 | -4.8377 | 112 # | 0.468154 | 1.000 | 1 |
| 18 | 7 | 0 | 32.2583 | 24.4025 | 43.3819 | 4.0272 | 7.8558 | 1.7291 | 3.9901 | 113 # | 0.498314 | 1.000 | 1 |
| 0 | 8 | 0 | 72.6246 | 65.1562 | 116.0197 | 8.4946 | 7.5383 | 2.0091 | 3.5575 | 118 # | 0.378061 | 1.000 | 1 |
| 4 | 8 | 0 | 55.3435 | 61.4062 | -109.3312 | -8.1543 | -6.0627 | 1.5563 | -4.1089 | 120 # | 0.387026 | 1.000 | 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | page = 5 | |
|--------------------|----|---|----------------|----------|-----------|-----------------|--------------|--------|----------|-----------|----------|-------|---|---------------------|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | Cu3As05Sb05Se3 | Daten | Zabel | standardisierte | Aufstellung: | Daten | Pritzner | Habilität | | | | | |
| 12 | 8 | 0 | 328.1885 | 312.3602 | 555.7449 | 46.5282 | 15.8283 | 6.5802 | 2.3474 | 124 # | 0.452391 | 1.000 | 1 | | |
| 20 | 8 | 0 | 17.8298 | 22.0976 | -39.2496 | -4.0031 | -4.2679 | 2.0835 | -2.2936 | 128 # | 0.560709 | 1.000 | 1 | | |
| 24 | 8 | 0 | 29.0500 | 25.8088 | 45.8502 | 4.5870 | 3.2412 | 1.4502 | 2.1103 | 130 # | 0.624370 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 9 | 0 | 54.9936 | 46.7825 | 83.2254 | 7.0759 | 8.2112 | 1.4469 | 5.2513 | 133 # | 0.443089 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 9 | 0 | 199.8169 | 186.0252 | -330.8195 | -29.4771 | 13.7917 | 4.0496 | 3.2881 | 136 # | 0.492568 | 1.000 | 1 | | |
| 22 | 9 | 0 | 29.3292 | 32.3312 | -57.3986 | -6.1237 | -3.0021 | 1.4518 | -2.1736 | 141 # | 0.623191 | 1.000 | 1 | | |
| 24 | 9 | 0 | 43.3717 | 46.6572 | 82.7212 | 9.8188 | -3.2855 | 1.3252 | -2.5732 | 142 # | 0.654067 | 1.000 | 1 | | |
| 0 | 10 | 0 | 259.7840 | 245.0112 | -435.8253 | -37.5977 | 14.7727 | 5.2369 | 2.7407 | 143 # | 0.472576 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 10 | 0 | 69.5500 | 66.0056 | 117.2260 | 12.0783 | 3.5444 | 1.5638 | 2.2088 | 152 # | 0.601842 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 11 | 0 | 160.1150 | 147.4956 | 262.1454 | 25.0467 | 12.6194 | 3.2458 | 3.7347 | 157 # | 0.534471 | 1.000 | 1 | | |
| 10 | 11 | 0 | 54.8352 | 58.5235 | 103.9742 | 10.3495 | -3.6883 | 1.5117 | -2.5219 | 159 # | 0.559548 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 11 | 0 | 35.7267 | 43.2666 | -76.7951 | -8.3566 | -7.5399 | 1.4009 | -5.9501 | 163 # | 0.639620 | 1.000 | 1 | | |
| 14 | 12 | 0 | 83.3367 | 87.9789 | -156.1234 | -17.2908 | -4.6423 | 1.9216 | -2.4831 | 171 # | 0.636875 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 13 | 0 | 28.7124 | 34.3301 | 60.9225 | 6.7292 | -5.6177 | 1.9298 | -3.1957 | 173 # | 0.615743 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 0 | 1 | 62.2302 | 70.5462 | 125.8206 | 5.7855 | -8.3160 | 1.9068 | -4.6526 | 182 # | 0.268711 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 0 | 1 | 101.1958 | 83.1501 | 148.1773 | 9.0999 | 18.0458 | 2.2145 | 7.4224 | 183 # | 0.144262 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 0 | 1 | 138.2953 | 144.9682 | 258.4974 | 13.0540 | -6.6729 | 2.8217 | -2.4219 | 185 # | 0.181146 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 0 | 1 | 193.0241 | 155.2132 | 276.5862 | 17.1644 | 37.8109 | 3.8874 | 8.7739 | 186 # | 0.200253 | 1.000 | 1 | | |
| 11 | 0 | 1 | 116.0534 | 132.4400 | -236.0574 | -13.7739 | -16.3866 | 2.3761 | -7.3833 | 188 # | 0.239265 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 0 | 1 | 349.2325 | 322.3442 | -574.4116 | -35.6166 | 26.8882 | 6.9958 | 3.6955 | 189 # | 0.259050 | 1.000 | 1 | | |
| 13 | 0 | 1 | 54.3295 | 58.9741 | -105.0754 | -6.7603 | -4.6446 | 1.5751 | -3.0748 | 190 # | 0.278968 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 0 | 1 | 48.3642 | 43.0978 | -77.1290 | 5.1097 | 5.0664 | 1.3201 | 3.0368 | 192 # | 0.319105 | 1.000 | 1 | | |
| 16 | 0 | 1 | 19.1911 | 23.9414 | -42.6279 | -3.1619 | -4.7502 | 2.3786 | -2.2442 | 193 # | 0.339289 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 0 | 1 | 95.4736 | 90.3700 | -160.8683 | -12.4189 | 5.1036 | 1.9740 | 2.5163 | 195 # | 0.379823 | 1.000 | 1 | | |
| 19 | 0 | 1 | 68.2459 | 73.5415 | 130.9187 | 10.0173 | -5.2957 | 1.4744 | -3.7311 | 196 # | 0.400158 | 1.000 | 1 | | |
| 23 | 0 | 1 | 48.3508 | 44.6369 | -79.3811 | -7.0661 | 3.7139 | 1.2566 | 2.8420 | 200 # | 0.481810 | 1.000 | 1 | | |
| 24 | 0 | 1 | 192.7623 | 181.6960 | 323.0833 | 29.2068 | 11.0663 | 3.8672 | 2.7794 | 201 # | 0.502283 | 1.000 | 1 | | |
| 26 | 0 | 1 | 51.0157 | 47.7709 | 84.9045 | 8.1042 | 3.2448 | 1.2023 | 2.6129 | 203 # | 0.543281 | 1.000 | 1 | | |
| 27 | 0 | 1 | 36.4541 | 33.4665 | 59.4422 | 6.0691 | 2.9876 | 1.1233 | 2.5508 | 204 # | 0.563802 | 1.000 | 1 | | |
| 30 | 0 | 1 | 18.3957 | 27.2794 | -48.4404 | -5.0669 | -8.8837 | 1.6003 | -6.8917 | 207 # | 0.625439 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 1 | 1 | 20.6761 | 46.4879 | 82.9161 | 3.7243 | -25.8119 | 3.5908 | -11.6752 | 210 # | 0.089676 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 1 | 1 | 22.8232 | 41.5275 | -74.0029 | -4.5600 | -18.7042 | 3.9697 | -6.6425 | 212 # | 0.107103 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 1 | 1 | 332.8145 | 302.7451 | -539.7220 | -29.4052 | 30.0694 | 6.6676 | 4.3060 | 215 # | 0.151805 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 1 | 1 | 66.8820 | 75.5109 | 134.5995 | 7.6624 | -6.6289 | 1.4851 | -6.1851 | 217 # | 0.187209 | 1.000 | 1 | | |
| 10 | 1 | 1 | 25.8998 | 31.5507 | 56.2368 | 3.2530 | -5.6509 | 1.2706 | -4.9325 | 219 # | 0.224676 | 1.000 | 1 | | |
| 11 | 1 | 1 | 28.9310 | 33.9970 | -60.5987 | -3.4777 | -5.0661 | 1.2883 | -4.2768 | 220 # | 0.243887 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 1 | 1 | 40.5068 | 47.3639 | 84.4249 | 4.8409 | -6.8571 | 1.2219 | -6.0870 | 221 # | 0.263325 | 1.000 | 1 | | |
| 13 | 1 | 1 | 17.5100 | 23.3638 | -41.6235 | -2.7455 | -5.8538 | 1.8804 | -3.6334 | 222 # | 0.282943 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 1 | 1 | 200.8046 | 187.4980 | -333.9510 | -23.2553 | 13.3066 | 4.0256 | 3.1960 | 224 # | 0.322586 | 1.000 | 1 | | |
| 19 | 1 | 1 | 45.7996 | 48.5282 | -86.3858 | -6.6637 | -2.7286 | 1.0685 | -2.6297 | 228 # | 0.402938 | 1.000 | 1 | | |
| 21 | 1 | 1 | 90.8878 | 86.4856 | 153.8896 | 12.6871 | 4.4023 | 1.8386 | 2.3364 | 230 # | 0.443455 | 1.000 | 1 | | |
| 27 | 1 | 1 | 9.9649 | 15.2255 | -27.0659 | -2.5274 | -5.2605 | 2.3167 | -2.8701 | 236 # | 0.565779 | 1.000 | 1 | | |
| 31 | 1 | 1 | 12.4378 | 2.0969 | -3.7214 | -0.4094 | 1.9309 | 1.9934 | 3.0311 | 240 # | 0.647731 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 2 | 1 | 33.0242 | 43.0635 | 76.7881 | 3.8762 | -10.0393 | 2.4219 | -4.7753 | 242 # | 0.126600 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 2 | 1 | 117.8278 | 87.2081 | -155.4463 | -8.9146 | 30.6197 | 2.4819 | 10.7343 | 243 # | 0.134799 | 1.000 | 1 | | |
| 4 | 2 | 1 | 21.5198 | 34.2001 | 60.9834 | 3.0766 | -12.6803 | 2.9153 | -5.6310 | 244 # | 0.145504 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 2 | 1 | 58.4859 | 70.2273 | 125.2235 | 6.3433 | -11.7414 | 1.5604 | -8.2800 | 245 # | 0.158207 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 2 | 1 | 171.7859 | 133.6209 | 238.1280 | 14.4713 | 38.1650 | 3.4706 | 9.7750 | 246 # | 0.172467 | 1.000 | 1 | | |
| 7 | 2 | 1 | 106.7802 | 120.8661 | -215.4833 | -11.5911 | -14.0859 | 2.2242 | -6.7509 | 247 # | 0.187929 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 2 | 1 | 117.0453 | 123.5913 | 220.3223 | 12.2126 | -6.5461 | 2.3847 | -2.8218 | 248 # | 0.204321 | 1.000 | 1 | | |
| 10 | 2 | 1 | 82.6499 | 89.6708 | 159.8176 | 9.4811 | -7.0209 | 1.7215 | -4.2515 | 250 # | 0.239121 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 2 | 1 | 161.5837 | 147.6617 | -263.1175 | -16.5239 | 13.9220 | 3.2464 | 4.1037 | 252 # | 0.275753 | 1.000 | 1 | | |

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | page = 6 | |
|--------------------|---|---|----------------|----------|-----------|-----------------|--------------|--------|----------|-----------|----------|-------|---|---------------------|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | Qu3As05Sb05Se3 | Daten | Zabel | standartisierte | Aufstellung: | Daten | Pritzner | Habilitat | | | | | |
| 14 | 2 | 1 | 40.9390 | 45.1769 | -80.4904 | -5.2134 | -4.2379 | 1.1303 | -3.9435 | 254 # | 0.313577 | 1.000 | 1 | | |
| 17 | 2 | 1 | 73.0363 | 76.2158 | 135.7076 | 10.0063 | -3.1795 | 1.5229 | -2.1333 | 257 # | 0.371747 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 2 | 1 | 53.5668 | 48.0687 | 85.5888 | 6.3238 | 5.4980 | 1.2159 | 4.2898 | 258 # | 0.391406 | 1.000 | 1 | | |
| 24 | 2 | 1 | 88.5189 | 83.6051 | 148.6306 | 13.7888 | 4.9139 | 1.7984 | 2.6565 | 264 # | 0.511098 | 1.000 | 1 | | |
| 25 | 2 | 1 | 24.4397 | 27.6053 | 49.0709 | 4.6068 | -3.1656 | 0.9497 | -3.5492 | 265 # | 0.531249 | 1.000 | 1 | | |
| 26 | 2 | 1 | 34.7505 | 36.6643 | -65.1572 | -6.2944 | -1.9137 | 0.8996 | -2.1858 | 266 # | 0.551441 | 1.000 | 1 | | |
| 28 | 2 | 1 | 20.3765 | 23.1638 | 41.1480 | 4.1504 | -2.7874 | 1.1494 | -2.5909 | 268 # | 0.591931 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 3 | 1 | 47.9333 | 16.4023 | 29.0128 | 3.9819 | 31.5310 | 2.5565 | 8.2770 | 272 # | 0.159623 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 3 | 1 | 462.2233 | 431.9367 | 770.0332 | 42.0697 | 30.2866 | 9.2679 | 3.1608 | 275 # | 0.171281 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 3 | 1 | 128.9135 | 147.5332 | 263.0387 | 13.9123 | -18.6196 | 2.6370 | -7.5708 | 277 # | 0.190252 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 3 | 1 | 198.3870 | 175.4925 | 312.8138 | 17.8901 | 22.8945 | 3.9880 | 5.4097 | 278 # | 0.202265 | 1.000 | 1 | | |
| 7 | 3 | 1 | 49.2311 | 60.1164 | 107.1550 | 6.1633 | -10.8853 | 1.2688 | -9.5273 | 279 # | 0.215601 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 3 | 1 | 36.9567 | 40.1806 | -71.5960 | -4.5206 | -3.2238 | 1.2423 | -2.7083 | 280 # | 0.230030 | 1.000 | 1 | | |
| 11 | 3 | 1 | 45.7602 | 50.1127 | 89.2935 | 5.6382 | -4.3524 | 1.3402 | -3.4021 | 283 # | 0.278114 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 3 | 1 | 153.5744 | 139.8000 | -248.9827 | -17.5352 | 13.7745 | 3.0947 | 4.2514 | 284 # | 0.295307 | 1.000 | 1 | | |
| 14 | 3 | 1 | 79.9919 | 73.3621 | -130.6488 | -9.3221 | 6.6298 | 1.6734 | 3.7977 | 286 # | 0.330903 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 3 | 1 | 44.7962 | 37.9072 | -67.5243 | -4.5849 | 6.8890 | 1.1375 | 5.5903 | 287 # | 0.349182 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 3 | 1 | 263.5054 | 247.2600 | 440.1130 | 34.4479 | 16.2454 | 5.2759 | 2.9843 | 290 # | 0.405420 | 1.000 | 1 | | |
| 21 | 3 | 1 | 32.6466 | 26.5465 | -47.2339 | -3.9188 | 6.1001 | 1.0755 | 5.1420 | 293 # | 0.463161 | 1.000 | 1 | | |
| 22 | 3 | 1 | 26.4424 | 29.1298 | -51.8171 | -4.4579 | -2.6875 | 1.1432 | -2.4703 | 294 # | 0.482650 | 1.000 | 1 | | |
| 26 | 3 | 1 | 29.0775 | 31.3122 | 55.6409 | 5.4265 | -2.2347 | 0.9246 | -2.5099 | 298 # | 0.561474 | 1.000 | 1 | | |
| 30 | 3 | 1 | 45.8312 | 49.3949 | -87.6105 | -10.0917 | -3.5637 | 1.0600 | -3.4926 | 302 # | 0.641306 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 4 | 1 | 22.4744 | 32.3851 | -57.7191 | -3.4225 | -9.9107 | 2.2937 | -5.2735 | 303 # | 0.203816 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 4 | 1 | 90.7249 | 109.0165 | 198.0033 | 19.6737 | -15.2916 | 8.9601 | -8.4591 | 304 # | 0.206847 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 4 | 1 | 60.6770 | 47.4635 | 84.5493 | 5.7034 | 13.2136 | 1.5029 | 7.8345 | 305 # | 0.212062 | 1.000 | 1 | | |
| 4 | 4 | 1 | 28.5429 | 33.2796 | -59.3158 | -3.4757 | -4.7367 | 1.7279 | -2.9688 | 306 # | 0.219023 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 4 | 1 | 34.5919 | 43.3148 | -77.2207 | -4.1915 | -8.7229 | 1.3388 | -7.3368 | 307 # | 0.227660 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 4 | 1 | 246.9972 | 225.5821 | -402.0515 | -23.7998 | 21.4150 | 4.9574 | 4.1325 | 308 # | 0.237790 | 1.000 | 1 | | |
| 7 | 4 | 1 | 29.5990 | 40.6662 | 72.4764 | 4.3298 | -11.0672 | 1.3801 | -9.5185 | 309 # | 0.249232 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 4 | 1 | 120.3806 | 131.1838 | -233.7715 | -14.4265 | -10.8032 | 2.4478 | -4.6115 | 310 # | 0.261814 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 4 | 1 | 107.7195 | 89.6081 | 159.6675 | 10.1016 | 18.1114 | 2.2061 | 7.5195 | 311 # | 0.275379 | 1.000 | 1 | | |
| 14 | 4 | 1 | 51.6643 | 54.0889 | 66.3418 | 6.6419 | -2.4246 | 1.2298 | -2.0178 | 316 # | 0.353737 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 4 | 1 | 27.9052 | 27.7268 | -40.4774 | -4.8346 | 5.1784 | 3.4426 | -3.6846 | 317 # | 0.370892 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 4 | 1 | 88.2746 | 92.4874 | -164.6335 | -12.7609 | -4.1288 | 1.8090 | -2.3844 | 319 # | 0.406196 | 1.000 | 1 | | |
| 21 | 4 | 1 | 39.5057 | 37.1037 | 65.9975 | 5.7215 | 2.4020 | 1.0742 | 2.1682 | 323 # | 0.479741 | 1.000 | 1 | | |
| 22 | 4 | 1 | 29.6496 | 26.2895 | 46.7494 | 4.1979 | 3.3601 | 1.1323 | 2.7993 | 324 # | 0.498582 | 1.000 | 1 | | |
| 23 | 4 | 1 | 36.5089 | 33.5810 | -59.6915 | -5.6211 | 2.9279 | 1.0500 | 2.6766 | 325 # | 0.517565 | 1.000 | 1 | | |
| 24 | 4 | 1 | 36.6824 | 31.1528 | 55.3771 | 5.1956 | 5.5296 | 0.9289 | 5.5042 | 326 # | 0.536675 | 1.000 | 1 | | |
| 28 | 4 | 1 | 32.0734 | 29.0608 | -51.5943 | -5.4884 | 3.0125 | 0.9540 | 3.0094 | 330 # | 0.614151 | 1.000 | 1 | | |
| 0 | 5 | 1 | 104.4821 | 92.2979 | 164.3796 | 11.6101 | 12.1841 | 2.3134 | 4.9597 | 333 # | 0.247410 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 5 | 1 | 23.5939 | 28.2517 | 50.3659 | 2.7465 | -4.6678 | 2.3274 | -2.2041 | 335 # | 0.250852 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 5 | 1 | 66.5372 | 71.0181 | -126.5549 | -7.8145 | -4.4809 | 1.6729 | -2.7687 | 336 # | 0.255088 | 1.000 | 1 | | |
| 4 | 5 | 1 | 49.8438 | 52.9802 | 94.4138 | 5.7873 | -3.1364 | 1.6121 | -2.0067 | 337 # | 0.260903 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 5 | 1 | 376.3737 | 345.0530 | -614.7880 | -39.5535 | 31.3208 | 7.5365 | 3.9830 | 339 # | 0.276846 | 1.000 | 1 | | |
| 10 | 5 | 1 | 45.4126 | 39.0190 | 69.5140 | 4.5795 | 6.3936 | 1.2492 | 4.7578 | 343 # | 0.322611 | 1.000 | 1 | | |
| 11 | 5 | 1 | 40.1447 | 43.3832 | -77.2786 | -5.2480 | -3.2385 | 1.1752 | -2.8669 | 344 # | 0.336273 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 5 | 1 | 201.0114 | 185.4252 | -330.0676 | -25.6006 | 15.5862 | 4.0313 | 3.7164 | 348 # | 0.397065 | 1.000 | 1 | | |
| 16 | 5 | 1 | 50.2553 | 46.4606 | -82.6998 | -6.4506 | 3.7947 | 1.2239 | 2.9844 | 349 # | 0.413460 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 5 | 1 | 99.1191 | 88.3392 | 157.1727 | 13.1430 | 10.7799 | 2.0208 | 5.0435 | 351 # | 0.447323 | 1.000 | 1 | | |
| 19 | 5 | 1 | 32.3260 | 25.9811 | -46.2127 | -4.0151 | -2.6551 | 1.3359 | -2.1006 | 352 # | 0.464713 | 1.000 | 1 | | |
| 21 | 5 | 1 | 88.2933 | 82.5709 | 146.8340 | 13.1590 | 5.7223 | 1.7952 | 3.0825 | 354 # | 0.500251 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 6 | 1 | 32.8634 | 40.6640 | -72.4761 | -4.2677 | -7.8006 | 1.7092 | -5.1057 | 363 # | 0.293610 | 1.000 | 1 | | |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | page = 7 | |
|--------------------|----|---|----------|----------|-----------|----------|----------|--------|----------|-------|----------|-------|---|---------------------|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 6 | 1 | 134.2479 | 125.5791 | -223.6637 | -15.6339 | 8.6688 | 2.7336 | 3.0688 | 368 # | 0.318135 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 6 | 1 | 142.0085 | 127.6319 | -227.2551 | -16.7896 | 14.3766 | 2.8668 | 4.7610 | 371 # | 0.347130 | 1.000 | 1 | | |
| 11 | 6 | 1 | 78.1108 | 82.1834 | 146.3428 | 10.6606 | -4.0726 | 1.6332 | -2.5586 | 373 # | 0.371007 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 6 | 1 | 140.6016 | 128.7355 | 229.1692 | 17.6107 | 11.8661 | 2.8327 | 4.0122 | 374 # | 0.384064 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 6 | 1 | 26.9889 | 22.0783 | 39.2942 | 3.1301 | 4.9106 | 1.2324 | 3.6222 | 377 # | 0.426880 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 6 | 1 | 97.2841 | 85.3958 | 151.8981 | 13.1480 | 11.8883 | 1.9883 | 5.6137 | 380 # | 0.473987 | 1.000 | 1 | | |
| 20 | 6 | 1 | 32.0109 | 29.3778 | 52.2424 | 4.6755 | 2.6331 | 1.2056 | 2.0943 | 382 # | 0.507190 | 1.000 | 1 | | |
| 24 | 6 | 1 | 98.7203 | 93.6072 | -166.2874 | -16.7289 | 5.1131 | 2.0064 | 2.4823 | 386 # | 0.576790 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 7 | 1 | 59.4853 | 69.3169 | -123.4723 | -8.4138 | -9.8316 | 1.4843 | -7.1709 | 392 # | 0.339469 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 7 | 1 | 64.4826 | 50.1272 | 89.2300 | 6.9110 | -5.6446 | 1.5069 | -3.9836 | 394 # | 0.344463 | 1.000 | 1 | | |
| 4 | 7 | 1 | 65.4716 | 76.4466 | 136.1464 | 9.6517 | -6.9750 | 1.6719 | -4.3814 | 395 # | 0.348811 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 7 | 1 | 84.2194 | 92.9004 | -165.4073 | -12.3099 | -8.6811 | 1.7728 | -5.1493 | 399 # | 0.377154 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 7 | 1 | 118.8327 | 110.6359 | 196.7325 | 17.7303 | 8.1967 | 2.4059 | 3.2894 | 409 # | 0.503683 | 1.000 | 1 | | |
| 19 | 7 | 1 | 32.6037 | 28.3487 | 50.3909 | 4.7469 | 4.2549 | 1.1912 | 3.3390 | 410 # | 0.519189 | 1.000 | 1 | | |
| 27 | 7 | 1 | 23.8705 | 30.6279 | 54.3604 | 5.9326 | -6.7574 | 1.2800 | -6.0264 | 418 # | 0.653685 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 8 | 1 | 21.5499 | 26.7848 | -47.6774 | -3.7121 | -5.2349 | 2.1140 | -2.7770 | 420 # | 0.387330 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 8 | 1 | 113.8055 | 104.6762 | 186.3308 | 14.4380 | 9.1293 | 2.3466 | 3.7345 | 421 # | 0.390087 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 8 | 1 | 142.9416 | 131.1064 | -233.3327 | -18.6630 | 11.8352 | 2.9083 | 3.9010 | 424 # | 0.404650 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 8 | 1 | 52.0192 | 49.3055 | -87.7454 | -7.0757 | 2.7138 | 1.2734 | 2.0755 | 427 # | 0.427822 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 8 | 1 | 75.8802 | 69.6021 | 123.8244 | 10.4896 | 6.2780 | 1.5944 | 3.7746 | 430 # | 0.458298 | 1.000 | 1 | | |
| 0 | 9 | 1 | 134.5775 | 127.2651 | -226.4545 | -18.6315 | -7.3123 | 2.7919 | 2.5479 | 444 # | 0.431597 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 9 | 1 | 120.7112 | 113.2231 | -201.4606 | -16.6687 | 7.4881 | 2.4523 | 2.9588 | 450 # | 0.449119 | 1.000 | 1 | | |
| 14 | 9 | 1 | 37.7452 | 42.3926 | 75.3558 | 7.0829 | -4.6474 | 1.2008 | -4.1084 | 458 # | 0.519897 | 1.000 | 1 | | |
| 21 | 9 | 1 | 32.7933 | 26.8030 | 47.6060 | 4.8675 | 5.9903 | 1.1356 | 4.7933 | 465 # | 0.612629 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 10 | 1 | 25.6963 | 30.6637 | 54.5333 | 4.8349 | -4.9674 | 2.2031 | -2.4727 | 468 # | 0.478682 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 10 | 1 | 66.3408 | 58.0175 | 103.1778 | 9.1730 | 8.3232 | 1.4960 | 5.2146 | 473 # | 0.494105 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 10 | 1 | 84.4956 | 74.2536 | -132.0160 | -12.1367 | 10.2420 | 1.7780 | 5.4113 | 476 # | 0.513254 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 10 | 1 | 50.7967 | 42.4531 | 75.4401 | 7.3363 | 8.3435 | 1.3551 | 5.6516 | 479 # | 0.538920 | 1.000 | 1 | | |
| 17 | 10 | 1 | 46.8860 | 50.8429 | 90.2911 | 9.3614 | -3.9569 | 1.2401 | -3.3253 | 484 # | 0.593794 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 11 | 1 | 163.3349 | 149.2995 | 265.3625 | 25.2374 | 14.0354 | 3.2935 | 4.0785 | 495 # | 0.539480 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 11 | 1 | 94.8172 | 98.7076 | 175.2686 | 18.4103 | -3.8904 | 1.9820 | -2.0031 | 504 # | 0.609964 | 1.000 | 1 | | |
| 0 | 13 | 1 | 34.3007 | 32.9518 | -149.6145 | -8.8624 | -4.8705 | 1.7942 | -2.7985 | 546 # | 0.253742 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 13 | 1 | 57.0544 | 64.0914 | -113.8011 | -11.9711 | -7.0370 | 1.4642 | -5.1023 | 527 # | 0.621822 | 1.000 | 1 | | |
| 4 | 13 | 1 | 23.5903 | 30.2961 | -53.7745 | -5.8414 | -6.7059 | 1.8050 | -4.2432 | 528 # | 0.624230 | 1.000 | 1 | | |
| 0 | 0 | 2 | 362.3363 | 310.4954 | -553.6083 | -28.8534 | 51.8409 | 7.3052 | 6.5888 | 536 # | 0.146694 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 0 | 2 | 60.3548 | 69.6224 | 124.1487 | 6.2165 | -9.2677 | 2.0126 | -4.9583 | 538 # | 0.152427 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 0 | 2 | 131.4614 | 115.3602 | 205.7393 | 9.6324 | 16.1012 | 2.7586 | 5.4793 | 539 # | 0.159302 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 0 | 2 | 34.9543 | 49.1738 | 87.7052 | 3.9722 | -14.2196 | 2.2241 | -7.6940 | 541 # | 0.179543 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 0 | 2 | 49.8377 | 41.8398 | 74.5754 | 4.3296 | 7.9979 | 1.5163 | 4.8512 | 542 # | 0.192226 | 1.000 | 1 | | |
| 8 | 0 | 2 | 45.2062 | 49.0922 | -87.5084 | -4.9700 | -3.8860 | 1.4832 | -2.7327 | 544 # | 0.221254 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 0 | 2 | 375.9789 | 330.7321 | -589.3859 | -36.0980 | 45.2468 | 7.5317 | 5.6461 | 545 # | 0.237151 | 1.000 | 1 | | |
| 10 | 0 | 2 | 79.0746 | 83.9456 | -149.6145 | -8.8624 | -4.8705 | 1.7942 | -2.7985 | 546 # | 0.253742 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 0 | 2 | 193.2457 | 172.2534 | 307.0186 | 20.0179 | 20.9203 | 3.8897 | 5.0872 | 548 # | 0.288524 | 1.000 | 1 | | |
| 13 | 0 | 2 | 24.5133 | 17.4386 | 31.1028 | 1.4152 | 7.0746 | 1.8509 | 3.2708 | 549 # | 0.306533 | 1.000 | 1 | | |
| 17 | 0 | 2 | 64.8699 | 71.3393 | -127.0527 | -8.9784 | -6.4695 | 1.5134 | -4.4879 | 553 # | 0.381316 | 1.000 | 1 | | |
| 26 | 0 | 2 | 35.0542 | 32.4732 | 57.6977 | 5.6923 | 2.5810 | 1.2305 | 2.0203 | 562 # | 0.557937 | 1.000 | 1 | | |
| 27 | 0 | 2 | 33.2039 | 27.3354 | 48.5710 | 4.7716 | 5.8685 | 1.2205 | 4.3835 | 563 # | 0.577938 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 1 | 2 | 16.3585 | 23.3848 | -41.6923 | -2.2191 | -7.0263 | 3.3628 | -2.5381 | 567 # | 0.155503 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 1 | 2 | 97.7696 | 122.2356 | 217.9395 | 11.4477 | -24.4660 | 2.0673 | -13.3155 | 568 # | 0.159584 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 1 | 2 | 311.4919 | 262.7572 | -468.4135 | -25.8763 | 48.7347 | 6.2453 | 7.1930 | 569 # | 0.166164 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 1 | 2 | 68.2393 | 75.7689 | -135.1053 | -6.8341 | -7.5296 | 1.5546 | -5.1106 | 571 # | 0.185658 | 1.000 | 1 | | |
| 6 | 1 | 2 | 146.2652 | 128.3660 | 228.8530 | 12.9821 | 17.8792 | 2.9637 | 5.6640 | 572 # | 0.197950 | 1.000 | 1 | | |

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | page = 8 | |
|--------------------|---|---|----------|----------|-----------|----------|----------|--------|----------|-------|----------|-------|---|---------------------|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 1 | 2 | 17.4957 | 21.5233 | 38.3667 | 2.1657 | -4.0276 | 1.8061 | -2.4867 | 574 # | 0.226245 | 1.000 | 1 | | |
| 15 | 1 | 2 | 97.3925 | 92.5064 | -164.7411 | -11.7740 | 4.8861 | 1.9933 | 2.3898 | 581 # | 0.346700 | 1.000 | 1 | | |
| 17 | 1 | 2 | 54.4224 | 56.8352 | 101.1620 | 7.9493 | -2.4128 | 1.2298 | -2.0055 | 583 # | 0.384233 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 1 | 2 | 49.8548 | 42.3633 | -75.4187 | -5.7237 | 7.4915 | 1.1924 | 5.8107 | 584 # | 0.403284 | 1.000 | 1 | | |
| 19 | 1 | 2 | 35.4062 | 37.4609 | 66.6586 | 5.4735 | -2.0547 | 1.0222 | -2.0685 | 585 # | 0.422491 | 1.000 | 1 | | |
| 22 | 1 | 2 | 27.3057 | 23.9043 | -42.5145 | -3.7421 | 3.4014 | 1.2073 | 2.6419 | 588 # | 0.480857 | 1.000 | 1 | | |
| 23 | 1 | 2 | 43.6532 | 40.8466 | 72.6439 | 6.4682 | 2.8045 | 1.0971 | 2.4743 | 589 # | 0.500513 | 1.000 | 1 | | |
| 25 | 1 | 2 | 62.9913 | 57.4378 | -102.0855 | -9.7468 | 5.5535 | 1.3250 | 4.0125 | 591 # | 0.540060 | 1.000 | 1 | | |
| 26 | 1 | 2 | 16.6373 | 12.2318 | -21.7428 | -2.0432 | 4.4056 | 1.5684 | 2.4370 | 593 # | 0.579867 | 1.000 | 1 | | |
| 30 | 1 | 2 | 13.2590 | 7.4794 | -13.2741 | -1.4573 | 5.7795 | 1.9115 | 2.3645 | 596 # | 0.639958 | 1.000 | 1 | | |
| 0 | 2 | 2 | 315.9278 | 269.0337 | -479.6548 | -25.5315 | 46.8942 | 6.3546 | 6.8318 | 597 # | 0.174506 | 1.000 | 1 | | |
| 1 | 2 | 2 | 49.5318 | 65.1060 | -116.0989 | -5.7383 | -15.5742 | 1.5047 | -11.9775 | 598 # | 0.175730 | 1.000 | 1 | | |
| 2 | 2 | 2 | 65.8141 | 73.4015 | 130.8703 | 6.8873 | -7.5874 | 1.5960 | -5.0281 | 599 # | 0.179352 | 1.000 | 1 | | |
| 3 | 2 | 2 | 356.9043 | 316.3627 | -563.9127 | -32.2708 | 40.5416 | 7.1531 | 5.3458 | 600 # | 0.185230 | 1.000 | 1 | | |
| 4 | 2 | 2 | 57.5074 | 69.7591 | 124.3767 | 6.5358 | -12.2517 | 1.4903 | -9.0967 | 601 # | 0.193160 | 1.000 | 1 | | |
| 5 | 2 | 2 | 112.7275 | 127.5620 | 227.4108 | 12.4213 | -14.8345 | 2.3325 | -6.7784 | 602 # | 0.202901 | 1.000 | 1 | | |
| 7 | 2 | 2 | 50.5233 | 55.0740 | 98.1641 | 5.6973 | -4.5507 | 1.4171 | -3.3558 | 604 # | 0.226841 | 1.000 | 1 | | |
| 9 | 2 | 2 | 199.8289 | 174.8371 | 311.5147 | 19.9822 | 24.9918 | 4.0147 | 5.8358 | 606 # | 0.255292 | 1.000 | 1 | | |
| 11 | 2 | 2 | 15.8556 | 9.7635 | -17.3997 | -1.0566 | 6.0921 | 2.3423 | 2.1011 | 608 # | 0.286915 | 1.000 | 1 | | |
| 12 | 2 | 2 | 100.2307 | 89.3731 | 159.2247 | 10.4480 | 10.8576 | 2.0564 | 4.9940 | 609 # | 0.303611 | 1.000 | 1 | | |
| 13 | 2 | 2 | 62.4596 | 66.1277 | 117.8037 | 7.8446 | -3.6681 | 1.4002 | -2.6967 | 610 # | 0.320774 | 1.000 | 1 | | |
| 17 | 2 | 2 | 16.0997 | 19.4141 | -34.5704 | -2.5184 | -3.3144 | 1.5433 | -2.3687 | 614 # | 0.392855 | 1.000 | 1 | | |
| 18 | 2 | 2 | 22.7991 | 11.8710 | -21.1078 | -1.9147 | 10.9281 | 1.3574 | 6.1212 | 615 # | 0.411507 | 1.000 | 1 | | |
| 21 | 2 | 2 | 51.0774 | | | | | | | | | | | | |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | page = 9 | | |
|--------------------|----|---|----------------|----------|-----------|-----------|-------------|---------|---------|-------|-----------|----------|---------------------|---|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | | |
| | | | Cu3As05Sb05Se3 | Daten | Zabel | standarti | s i e r t e | Aufstel | lung: | Daten | Pfritzner | Habili | l i t a t | | |
| 25 | 5 | 2 | 66.4816 | 63.5571 | -112.8838 | -11.5704 | 2.9244 | 1.4195 | 2.0148 | 712 | # | 0.587592 | 1.000 | 1 | |
| 0 | 6 | 2 | 116.2790 | 95.8200 | 170.6461 | -12.1407 | 20.4590 | 2.4870 | 7.5025 | 716 | # | 0.319245 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 6 | 2 | 78.4895 | 71.4237 | -127.2773 | -7.8663 | 7.0658 | 1.7455 | 3.8659 | 719 | # | 0.325231 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 6 | 2 | 195.3929 | 179.1539 | 318.9642 | 23.9515 | 16.2390 | 3.9256 | 3.9648 | 725 | # | 0.369647 | 1.000 | 1 | |
| 16 | 6 | 2 | 54.6287 | 58.3100 | 103.8290 | 7.6004 | -3.6812 | 1.2702 | -2.9945 | 726 | # | 0.380504 | 1.000 | 1 | |
| 12 | 6 | 2 | 81.5279 | 76.2077 | -135.6393 | -10.7103 | 5.3202 | 1.6949 | 3.0366 | 728 | # | 0.404530 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 7 | 2 | 106.4838 | 100.6743 | 179.2428 | 13.4179 | 5.8095 | 2.2148 | 2.5515 | 746 | # | 0.367162 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 7 | 2 | 52.8242 | 48.2467 | 85.9162 | 6.2028 | 4.5776 | 1.3442 | 3.2579 | 749 | # | 0.382599 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 7 | 2 | 15.5724 | 4.2064 | -7.5041 | -0.3011 | 11.3660 | 2.2468 | 3.2126 | 752 | # | 0.407028 | 1.000 | 1 | |
| 13 | 7 | 2 | 27.8280 | 31.2885 | 55.6612 | 4.7384 | -3.4604 | 1.1783 | -3.1195 | 756 | # | 0.450992 | 1.000 | 1 | |
| 17 | 7 | 2 | 40.8216 | 44.3434 | -78.8320 | -7.3180 | -3.5219 | 1.1225 | -3.2727 | 760 | # | 0.504810 | 1.000 | 1 | |
| 19 | 7 | 2 | 43.4787 | 47.7097 | -84.7989 | -8.0609 | -4.2310 | 1.1108 | -3.9944 | 762 | # | 0.534506 | 1.000 | 1 | |
| 20 | 7 | 2 | 40.8448 | 43.8044 | 77.8406 | 7.5784 | -2.9596 | 1.0609 | -2.8907 | 763 | # | 0.549922 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 8 | 2 | 145.5933 | 136.4814 | 242.9358 | 18.9581 | 9.1119 | 3.0064 | 2.9360 | 770 | # | 0.405524 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 8 | 2 | 281.5218 | 260.6263 | 463.8925 | 36.4637 | 20.8954 | 5.6504 | 3.5608 | 773 | # | 0.410253 | 1.000 | 1 | |
| 8 | 8 | 2 | 152.9758 | 141.1172 | -251.0983 | -20.7141 | 11.8586 | 3.0832 | 3.6972 | 779 | # | 0.446286 | 1.000 | 1 | |
| 11 | 8 | 2 | 20.2139 | 14.2330 | 25.3251 | 2.0953 | 5.9809 | 2.0537 | 2.4815 | 781 | # | 0.465099 | 1.000 | 1 | |
| 12 | 8 | 2 | 76.2450 | 71.6368 | -127.4215 | -11.0603 | 4.6082 | 1.6394 | 2.7259 | 782 | # | 0.475580 | 1.000 | 1 | |
| 19 | 8 | 2 | 41.6845 | 45.1279 | -80.1773 | -7.9613 | -3.4434 | 1.1341 | -3.1616 | 789 | # | 0.564974 | 1.000 | 1 | |
| 21 | 8 | 2 | 14.1598 | 19.3182 | -34.3384 | -3.2393 | -5.1584 | 2.4353 | -2.5040 | 791 | # | 0.594549 | 1.000 | 1 | |
| 23 | 8 | 2 | 50.0510 | 52.9023 | 93.9081 | 10.1210 | -2.8513 | 1.3562 | -2.1623 | 793 | # | 0.625468 | 1.000 | 1 | |
| 2 | 9 | 2 | 24.1392 | 28.9375 | 51.4818 | 4.3479 | -4.7983 | 1.8976 | -2.7799 | 796 | # | 0.451807 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 9 | 2 | 36.0153 | 31.6884 | -56.3786 | -4.7293 | 4.3269 | 1.5052 | 2.7019 | 797 | # | 0.454173 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 9 | 2 | 54.3535 | 41.9304 | -74.5857 | -6.4334 | 12.4231 | 1.4128 | 7.7882 | 800 | # | 0.466741 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 9 | 2 | 131.0290 | 117.3886 | -208.7587 | -18.6039 | 13.6404 | 2.6580 | 4.8647 | 803 | # | 0.486967 | 1.000 | 1 | |
| 10 | 9 | 2 | 42.2812 | 38.6206 | -68.6807 | -6.1267 | 3.6606 | 1.3354 | 2.6225 | 804 | # | 0.495259 | 1.000 | 1 | |
| 12 | 9 | 2 | 76.8687 | 70.8250 | 125.9167 | 11.6155 | 6.0437 | 1.6318 | 3.5581 | 806 | # | 0.513948 | 1.000 | 1 | |
| 23 | 9 | 2 | 73.6743 | 79.5348 | 141.0871 | 16.0918 | -5.8605 | 1.5956 | -3.8191 | 817 | # | 0.655116 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 10 | 2 | 13.9068 | 20.7556 | -36.9284 | -3.0850 | -6.8487 | 3.2083 | -2.6603 | 821 | # | 0.498704 | 1.000 | 1 | |
| 4 | 10 | 2 | 22.6782 | 28.9269 | 51.4333 | 4.6857 | -6.2488 | 2.0011 | -3.5529 | 822 | # | 0.501703 | 1.000 | 1 | |
| 5 | 10 | 2 | 24.3639 | 28.6164 | 50.8824 | 4.6216 | -4.2525 | 1.7954 | -2.5753 | 823 | # | 0.505534 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 10 | 2 | 44.2459 | 46.8456 | 83.2865 | 7.6630 | -2.5997 | 1.2953 | -2.0660 | 825 | # | 0.515608 | 1.000 | 1 | |
| 12 | 10 | 2 | 130.0692 | 123.0551 | 218.7571 | 20.3659 | 7.0141 | 2.6342 | 2.5909 | 827 | # | 0.528743 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 10 | 2 | 58.5534 | 54.3987 | -96.6534 | -9.5462 | 4.1547 | 1.3291 | 3.0152 | 830 | # | 0.553692 | 1.000 | 1 | |
| 15 | 10 | 2 | 86.5991 | 80.6493 | -143.2708 | -14.3889 | 5.9498 | 1.8240 | 3.1498 | 833 | # | 0.584206 | 1.000 | 1 | |
| 19 | 10 | 2 | 29.3786 | 35.0682 | -62.2178 | -7.0058 | 5.6897 | 1.2197 | -5.1167 | 837 | # | 0.632134 | 1.000 | 1 | |
| 5 | 11 | 2 | 16.3768 | 21.2426 | -37.7324 | -3.8341 | -4.8658 | 2.4674 | -2.2650 | 843 | # | 0.549966 | 1.000 | 1 | |
| 11 | 11 | 2 | 38.3367 | 40.9404 | -72.7282 | -7.3152 | -2.6038 | 1.2812 | -2.1013 | 849 | # | 0.586186 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 12 | 2 | 28.5850 | 23.7594 | 42.2367 | 3.9405 | 4.8256 | 1.6995 | 2.5997 | 860 | # | 0.589042 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 0 | 3 | 21.3682 | 8.9572 | 15.9139 | 1.5807 | 12.4110 | 2.4592 | 3.5811 | 883 | # | 0.228640 | 1.000 | 1 | |
| 5 | 0 | 3 | 52.4700 | 58.2142 | -103.8015 | -5.2843 | 5.7442 | 1.4968 | -4.0478 | 885 | # | 0.243176 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 0 | 3 | 113.5702 | 103.8000 | 185.0419 | 10.2379 | 9.7703 | 2.3846 | 3.9210 | 886 | # | 0.252686 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 0 | 3 | 386.8161 | 339.3822 | -604.5894 | -40.3518 | 47.4339 | 7.7484 | 5.7464 | 889 | # | 0.283339 | 1.000 | 1 | |
| 17 | 0 | 3 | 52.4538 | 47.6532 | 84.8080 | 6.8014 | 4.8006 | 1.3192 | 3.4726 | 897 | # | 0.415091 | 1.000 | 1 | |
| 18 | 0 | 3 | 79.4072 | 71.2252 | -126.7578 | -10.1776 | 8.1820 | 1.6835 | 4.6098 | 898 | # | 0.432786 | 1.000 | 1 | |
| 21 | 0 | 3 | 156.7549 | 141.3826 | 251.4294 | 22.3985 | 15.3723 | 3.1603 | 4.6257 | 901 | # | 0.487296 | 1.000 | 1 | |
| 23 | 0 | 3 | 65.9705 | 62.5518 | 111.1806 | 10.5532 | 3.4186 | 1.4703 | 2.2649 | 903 | # | 0.524575 | 1.000 | 1 | |
| 27 | 0 | 3 | 53.5369 | 56.6465 | -100.5594 | -10.7933 | -3.1096 | 1.2872 | -2.4859 | 907 | # | 0.600759 | 1.000 | 1 | |
| 0 | 1 | 3 | 47.6319 | 31.9770 | -57.0248 | -2.7660 | 15.6549 | 1.6789 | 7.7921 | 910 | # | 0.225059 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 1 | 3 | 20.5670 | 6.2835 | -11.2118 | -0.3900 | 14.2835 | 1.6918 | 5.5112 | 913 | # | 0.233473 | 1.000 | 1 | |
| 4 | 1 | 3 | 19.3598 | 24.7668 | 44.1434 | 2.5812 | -5.4071 | 2.0260 | -3.0415 | 914 | # | 0.239813 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 1 | 3 | 194.2210 | 184.2744 | -328.3373 | -20.9401 | 9.9466 | 3.9034 | 2.4830 | 916 | # | 0.257067 | 1.000 | 1 | |

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | | page = 10 | |
|--------------------|---|---|----------------|----------|-----------|-----------|-------------|---------|----------|-------|-------|----------|-------|---------------------|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | Cu3As05Sb05Se3 | Daten | Zabel | standarti | s i e r t e | Aufstel | lung: | Daten | Pfrit | zner | Habi | l i t a t | |
| 7 | 1 | 3 | 32.1248 | 35.4091 | 63.0962 | 3.9477 | -3.2843 | 1.3791 | -2.5033 | 917 | # | 0.267686 | 1.000 | 1 | |
| 8 | 1 | 3 | 40.6140 | 44.5238 | 79.3295 | 5.0965 | -3.9098 | 1.3121 | -3.1232 | 918 | # | 0.279438 | 1.000 | 1 | |
| 10 | 1 | 3 | 45.9630 | 50.3353 | 89.6867 | 5.7194 | -4.3723 | 1.2562 | -3.6462 | 920 | # | 0.305806 | 1.000 | 1 | |
| 11 | 1 | 3 | 44.8475 | 39.1420 | 69.7122 | 4.9020 | 5.7055 | 1.1948 | 4.4715 | 921 | # | 0.320186 | 1.000 | 1 | |
| 13 | 1 | 3 | 33.5306 | 27.3690 | -48.7499 | -3.3486 | 6.1616 | 1.2095 | 4.6263 | 923 | # | 0.350849 | 1.000 | 1 | |
| 14 | 1 | 3 | 48.3270 | 44.7757 | 79.7250 | 5.8958 | 3.5513 | 1.2134 | 2.8193 | 924 | # | 0.366973 | 1.000 | 1 | |
| 15 | 1 | 3 | 231.9659 | 216.0468 | 384.6267 | 29.1651 | 15.9191 | 4.6465 | 3.3085 | 925 | # | 0.383536 | 1.000 | 1 | |
| 18 | 1 | 3 | 111.8177 | 105.8283 | -188.3212 | -15.3559 | 5.9894 | 2.2587 | 2.5807 | 928 | # | 0.435359 | 1.000 | 1 | |
| 24 | 1 | 3 | 33.7001 | 36.2534 | 64.4391 | 6.0972 | -2.5532 | 0.9698 | -2.7324 | 934 | # | 0.545490 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 2 | 3 | 224.9389 | 195.0215 | 347.4966 | 21.9994 | 29.9173 | 4.5141 | 6.1868 | 942 | # | 0.247405 | 1.000 | 1 | |
| 4 | 2 | 3 | 103.0403 | 111.8370 | 199.2913 | 12.3610 | -8.7968 | 2.1335 | -4.2991 | 943 | # | 0.253397 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 2 | 3 | 144.1458 | 127.7720 | 227.7125 | 13.7067 | 16.3738 | 2.9191 | 5.2906 | 945 | # | 0.269783 | 1.000 | 1 | |
| 7 | 2 | 3 | 67.0112 | 62.4389 | 111.2645 | 6.9064 | 4.5723 | 1.5239 | 2.8981 | 946 | # | 0.279921 | 1.000 | 1 | |
| 8 | 2 | 3 | 25.4971 | 21.2775 | -37.9081 | -2.4764 | 4.2196 | 1.6105 | 2.4033 | 947 | # | 0.291180 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 2 | 3 | 89.6354 | 71.7067 | -127.7169 | -8.8834 | 17.9286 | 1.8597 | 8.6763 | 948 | # | 0.303435 | 1.000 | 1 | |
| 11 | 2 | 3 | 50.3617 | 53.6826 | -95.6123 | -6.6753 | -3.3209 | 1.2438 | -2.7580 | 950 | # | 0.330483 | 1.000 | 1 | |
| 12 | 2 | 3 | 46.8391 | 50.7399 | 90.3786 | 6.2023 | -3.9008 | 1.2491 | -3.2530 | 951 | # | 0.345077 | 1.000 | 1 | |
| 15 | 2 | 3 | 23.1149 | 19.3831 | 34.5069 | 2.6256 | 3.7319 | 1.3941 | 2.4609 | 954 | # | 0.392173 | 1.000 | 1 | |
| 20 | 2 | 3 | 21.5198 | 18.5341 | -32.9594 | -2.9465 | 2.9857 | 1.3242 | 2.0983 | 959 | # | 0.478346 | 1.000 | 1 | |
| 21 | 2 | 3 | 114.3678 | 109.4078 | 194.5619 | 17.8586 | 4.9600 | 2.3095 | 2.1011 | 960 | # | 0.496377 | 1.000 | 1 | |
| 1 | 3 | 3 | 58.9152 | 53.5117 | 95.3640 | 5.7976 | 5.4035 | 1.4876 | 3.4657 | 970 | # | 0.262577 | 1.000 | 1 | |
| 2 | 3 | 3 | 73.0205 | 79.6423 | -141.9492 | -8.3353 | -6.6218 | 1.6426 | -4.2141 | 971 | # | 0.265014 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 3 | 3 | 501.2053 | 442.4689 | -788.3837 | -50.2863 | 58.7364 | 10.0324 | 5.5116 | 972 | # | 0.269027 | 1.000 | 1 | |
| 4 | 3 | 3 | 64.7063 | 72.8520 | -129.8221 | -8.0311 | -8.1457 | 1.4998 | -5.7731 | 973 | # | 0.274547 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 3 | 3 | 274.2276 | 256.8055 | 457.5308 | 29.8198 | 17.4222 | 5.4968 | 3.0688 | 975 | # | 0.289740 | 1.000 | 1 | |
| 13 | 3 | 3 | 102.1925 | 109.8195 | -195.5536 | -14.2505 | 7.6270 | 2.0957 | -3.7752 | 982 | # | 0.375448 | 1.000 | 1 | |
| 15 | 3 | 3 | 84.6321 | 77.3479 | 137.6594 | 10.9892 | 7.2842 | 1.7721 | 3.9336 | 984 | # | 0.406160 | 1.000 | 1 | |
| 18 | 3 | 3 | 39.4348 | 34.8467 | 61.9927 | 5.2603 | 4.5880 | 1.0167 | 4.2502 | 987 | # | 0.455416 | 1.000 | 1 | |
| 19 | 3 | 3 | 54.7932 | 49.5456 | 88.1355 | 7.5563 | 5.2477 | 1.2513 | 3.9928 | 988 | # | 0.472508 | 1.000 | 1 | |
| 27 | 3 | 3 | 77.1816 | 80.6196 | -143.1195 | -15.3339 | -3.4380 | 1.5887 | -2.2122 | 996 | # | 0.617261 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 4 | 3 | 176.6850 | 153.9440 | -274.2473 | -18.2249 | 22.7411 | 3.5637 | 5.9706 | 1001 | # | 0.296663 | 1.000 | 1 | |
| 4 | 4 | 3 | 82.9849 | 100.0173 | -178.1835 | -11.7627 | -17.0324 | 1.7755 | -10.5772 | 1002 | # | 0.301678 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 4 | 3 | 82.8674 | 68.4351 | -121.9182 | -8.0592 | 14.4223 | 1.7561 | 7.5029 | 1004 | # | 0.315587 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 4 | 3 | 52.4690 | 46.4933 | -82.8108 | -5.7371 | 5.9758 | 1.3674 | 4.1213 | 1007 | # | 0.344779 | 1.000 | 1 | |
| 12 | 4 | 3 | 38.7389 | 34.2811 | 61.0456 | 4.4224 | 4.4578 | 1.2888 | 3.2597 | 1010 | # | 0.381940 | 1.000 | 1 | |
| 15 | 4 | 3 | 50.9833 | 46.1749 | 82.1894 | 6.4332 | 4.8085 | 1.2375 | 3.7024 | 1013 | # | 0.424970 | 1.000 | 1 | |
| 16 | 4 | 3 | 30.5123 | 27.7512 | -49.3710 | -4.1739 | 2.7611 | 1.2262 | 2.1499 | 1014 | # | 0.440327 | 1.000 | 1 | |
| 1 | 5 | 3 | 83.8546 | 88.2668 | 157.2585 | 10.2458 | -4.4121 | 1.8471 | -2.4516 | 1028 | # | 0.323541 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 5 | 3 | 17.8045 | 6.0031 | -10.6457 | -1.2427 | 11.8013 | 2.8726 | 2.7468 | 1030 | # | 0.328798 | 1.000 | 1 | |
| 6 | 5 | 3 | 170.4890 | 159.5357 | -284.1026 | -20.4230 | 10.9533 | 3.4458 | 3.0766 | 1033 | # | 0.345951 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 5 | 3 | 55.6965 | 52.0959 | -92.7553 | -6.9090 | 3.6006 | 1.3698 | 2.5436 | 1036 | # | 0.372789 | 1.000 | 1 | |
| 13 | 5 | 3 | 49.4763 | 43.7031 | -77.7834 | -6.1682 | 5.7752 | 1.2313 | 4.1167 | 1040 | # | 0.420394 | 1.000 | 1 | |
| 14 | 5 | 3 | 24.8898 | 20.4871 | -36.4526 | -3.7018 | 3.9718 | 1.3970 | 2.4471 | 1041 | # | 0.333898 | 1.000 | 1 | |
| 15 | 5 | 3 | 269.0983 | 254.2625 | -452.3925 | -37.7085 | 14.8358 | 5.3893 | 2.6769 | 1042 | # | 0.447994 | 1.000 | 1 | |
| 18 | 5 | 3 | 109.5404 | 102.0280 | -181.4469 | -16.1154 | 7.5128 | 2.2332 | 3.2486 | 1045 | # | 0.493088 | 1.000 | 1 | |
| 22 | 5 | 3 | 10.2421 | 1.7722 | 3.1480 | 0.3199 | 8.4698 | 2.4106 | 2.0608 | 1049 | # | 0.558320 | 1.000 | 1 | |
| 5 | 6 | 3 | 33.1813 | 37.4190 | -66.6109 | -5.1286 | -4.2377 | 1.4212 | -3.1722 | 1059 | # | 0.373541 | 1.000 | 1 | |
| 9 | 6 | 3 | 267.4382 | 243.1787 | 432.8423 | 33.9583 | 24.2595 | 5.3634 | 4.3180 | 1063 | # | 0.404398 | 1.000 | 1 | |
| 18 | 6 | 3 | 51.1361 | 45.9471 | 81.6872 | 7.5367 | 5.1890 | 1.2114 | 4.0661 | 1072 | # | 0.517400 | 1.000 | 1 | |
| 23 | 6 | 3 | 33.6229 | 36.4913 | -64.7855 | -6.8979 | -2.8683 | 1.1090 | -2.6968 | 1077 | # | 0.596303 | 1.000 | 1 | |
| 0 | 7 | 3 | 88.0148 | 76.5934 | 136.3764 | 10.1029 | 11.4214 | 2.0021 | 5.3346 | 1081 | # | 0.397302 | 1.000 | 1 | |
| 3 | 7 | 3 | 48.5469 | 44.4697 | -79.1424 | -6.3456 | 4.0772 | 1.4320 | 2.7276 | 1084 | # | 0.402128 | 1.000 | 1 | |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | | | page = 11 | |
|--------------------|----|---|----------|----------|-----------|----------|----------|--------|---------|------|---|---------------------|---------|
| structure : | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 7 | 3 | 27.0980 | 31.9712 | -56.9098 | -4.4246 | -4.8732 | 1.6037 | -3.3120 | 1086 | # | 0.410567 | 1.000 1 |
| 7 | 7 | 3 | 50.8094 | 55.5680 | -98.8913 | -7.9616 | -4.7585 | 1.2946 | -3.8479 | 1088 | # | 0.422911 | 1.000 1 |
| 8 | 7 | 3 | 29.3019 | 32.5423 | -57.9121 | -4.6847 | -3.2405 | 1.3843 | -2.4702 | 1089 | # | 0.430446 | 1.000 1 |
| 9 | 7 | 3 | 18.2921 | 22.6006 | 40.2278 | 3.1534 | -4.3085 | 1.7792 | -2.7068 | 1090 | # | 0.438829 | 1.000 1 |
| 10 | 7 | 3 | 43.1393 | 40.2738 | -71.6622 | -5.9046 | 2.8655 | 1.1947 | 2.3188 | 1091 | # | 0.448012 | 1.000 1 |
| 22 | 7 | 3 | 27.1790 | 22.1585 | 39.3361 | 4.2201 | 5.0206 | 1.2935 | 3.5230 | 1103 | # | 0.604418 | 1.000 1 |
| 3 | 8 | 3 | 195.3272 | 172.7508 | -307.3753 | -25.4850 | 22.5764 | 3.9481 | 5.3879 | 1109 | # | 0.441822 | 1.000 1 |
| 5 | 8 | 3 | 41.6737 | 46.0703 | 81.9762 | 6.7569 | -4.3966 | 1.2204 | -3.7927 | 1111 | # | 0.449516 | 1.000 1 |
| 6 | 8 | 3 | 37.5965 | 28.0746 | -49.9514 | -4.1615 | 9.5220 | 1.2512 | 6.6464 | 1112 | # | 0.454731 | 1.000 1 |
| 8 | 8 | 3 | 30.5614 | 25.6507 | 45.6273 | 3.9381 | 4.9107 | 1.6018 | 2.8194 | 1114 | # | 0.467742 | 1.000 1 |
| 9 | 8 | 3 | 122.4961 | 107.3781 | 190.9845 | 16.7000 | 15.1181 | 2.4910 | 5.6945 | 1115 | # | 0.475468 | 1.000 1 |
| 12 | 8 | 3 | 34.0044 | 31.2104 | -55.4917 | -5.0738 | 2.7940 | 1.3069 | 2.0500 | 1118 | # | 0.503066 | 1.000 1 |
| 13 | 8 | 3 | 28.7298 | 31.4188 | 55.8531 | 5.2061 | -2.6890 | 1.2071 | -2.3318 | 1119 | # | 0.513607 | 1.000 1 |
| 21 | 8 | 3 | 77.6550 | 82.1428 | -145.8282 | -15.5793 | -4.4878 | 1.6015 | -2.8832 | 1127 | # | 0.616756 | 1.000 1 |
| 3 | 9 | 3 | 217.6892 | 200.2918 | 356.2379 | 31.2041 | 17.3974 | 4.3744 | 3.8181 | 1133 | # | 0.482879 | 1.000 1 |
| 6 | 9 | 3 | 109.7283 | 100.8412 | -179.3338 | -15.9557 | 8.8871 | 2.2559 | 3.7799 | 1136 | # | 0.494718 | 1.000 1 |
| 9 | 9 | 3 | 36.6661 | 29.0907 | 51.6993 | 4.9809 | 7.5754 | 1.1962 | 5.6788 | 1139 | # | 0.513844 | 1.000 1 |
| 17 | 9 | 3 | 34.7088 | 38.5465 | -68.4680 | -6.9618 | -3.8377 | 1.3876 | -2.9187 | 1147 | # | 0.594304 | 1.000 1 |
| 18 | 9 | 3 | 55.6022 | 58.4860 | -103.8602 | -10.8091 | -2.8838 | 1.3448 | -2.2000 | 1148 | # | 0.606795 | 1.000 1 |
| 3 | 10 | 3 | 37.2706 | 30.1298 | 53.5556 | 5.0563 | 7.1409 | 1.4487 | 4.4568 | 1154 | # | 0.524981 | 1.000 1 |
| 6 | 10 | 3 | 26.2545 | 20.2232 | 35.9452 | 3.4111 | 6.0313 | 1.6421 | 3.2510 | 1157 | # | 0.535890 | 1.000 1 |
| 7 | 10 | 3 | 58.8031 | 55.6856 | -98.9701 | -9.4615 | 3.1175 | 1.4078 | 2.1558 | 1158 | # | 0.541065 | 1.000 1 |
| 9 | 10 | 3 | 84.5452 | 74.7429 | 132.8150 | 12.9641 | 9.8024 | 1.7756 | 5.2007 | 1160 | # | 0.553596 | 1.000 1 |
| 11 | 10 | 3 | 20.5280 | 13.3905 | 23.7961 | 2.3040 | 7.1375 | 2.1824 | 2.7020 | 1162 | # | 0.568871 | 1.000 1 |
| 13 | 10 | 3 | 15.9374 | 20.9304 | 37.1796 | 3.7593 | -4.9930 | 2.3651 | -2.4418 | 1164 | # | 0.586677 | 1.000 1 |
| 17 | 10 | 3 | 60.0575 | 65.5757 | -116.3933 | -12.6534 | -5.5182 | 1.4999 | -3.8481 | 1168 | # | 0.628991 | 1.000 1 |
| 11 | 11 | 3 | 28.6653 | 32.6151 | -57.9100 | -6.1065 | -3.9498 | 1.4651 | -2.8815 | 1182 | # | 0.608698 | 1.000 1 |
| 1 | 12 | 3 | 33.4260 | 36.8629 | -65.4552 | -6.8745 | -3.4369 | 1.6030 | -2.2543 | 1188 | # | 0.608638 | 1.000 1 |
| 5 | 12 | 3 | 62.8188 | 68.4808 | 121.5735 | 12.9936 | -5.6620 | 1.4993 | -3.9466 | 1192 | # | 0.617031 | 1.000 1 |
| 1 | 13 | 3 | 30.6708 | 35.6141 | -63.1739 | -7.2242 | -4.9433 | 1.7342 | -3.0802 | 1201 | # | 0.652895 | 1.000 1 |
| 0 | 0 | 4 | 423.9250 | 441.4283 | -786.4062 | -52.0665 | -17.5033 | 8.5224 | -2.0962 | 1205 | # | 0.293369 | 1.000 1 |
| 6 | 0 | 4 | 77.8228 | 84.5466 | 150.6823 | 9.9840 | -6.6640 | 1.7656 | -3.9358 | 1206 | # | 0.294118 | 1.000 1 |
| 2 | 0 | 4 | 46.1508 | 51.4730 | -91.7184 | -5.7752 | -6.3221 | 1.4997 | -3.7534 | 1207 | # | 0.296296 | 1.000 1 |
| 3 | 0 | 4 | 274.1086 | 244.6387 | 435.7834 | 29.4744 | 29.4698 | 5.5076 | 5.0631 | 1208 | # | 0.299891 | 1.000 1 |
| 6 | 0 | 4 | 183.3390 | 169.8134 | 302.5177 | 20.1125 | 13.5256 | 3.7111 | 3.5102 | 1211 | # | 0.318604 | 1.000 1 |
| 9 | 0 | 4 | 159.5092 | 151.6769 | 270.1436 | 18.9101 | 7.8323 | 3.2259 | 2.3683 | 1214 | # | 0.347560 | 1.000 1 |
| 11 | 0 | 4 | 40.3943 | 35.4565 | 63.1319 | 4.6671 | 4.9378 | 1.3681 | 3.3886 | 1216 | # | 0.371409 | 1.000 1 |
| 12 | 0 | 4 | 84.8216 | 79.7834 | -142.0440 | -10.6890 | 5.0382 | 1.7927 | 2.7270 | 1217 | # | 0.384453 | 1.000 1 |
| 19 | 0 | 4 | 69.1035 | 63.0958 | -112.2028 | -10.0455 | 6.0077 | 1.4998 | 3.8316 | 1224 | # | 0.490737 | 1.000 1 |
| 21 | 0 | 4 | 52.5814 | 48.2328 | 85.7394 | 8.0342 | 4.3486 | 1.2601 | 3.3084 | 1226 | # | 0.524515 | 1.000 1 |
| 24 | 0 | 4 | 55.5959 | 51.9096 | -92.2266 | -9.1521 | 3.6863 | 1.3478 | 2.6443 | 1229 | # | 0.577048 | 1.000 1 |
| 27 | 0 | 4 | 46.2753 | 42.9327 | 76.1963 | 8.3479 | 3.3425 | 1.3115 | 2.4566 | 1232 | # | 0.631324 | 1.000 1 |
| 1 | 1 | 4 | 89.3577 | 94.2773 | -167.9831 | -10.6935 | -4.9168 | 1.8639 | -7.121 | 1234 | # | 0.297891 | 1.000 1 |
| 3 | 1 | 4 | 101.6858 | 89.7334 | 159.8436 | 10.8335 | 11.9524 | 2.0922 | 5.3771 | 1236 | # | 0.303592 | 1.000 1 |
| 6 | 1 | 4 | 33.4724 | 23.0762 | 41.0668 | 3.3135 | 10.3962 | 1.4393 | 6.1012 | 1239 | # | 0.322090 | 1.000 1 |
| 9 | 1 | 4 | 58.3866 | 49.1648 | -87.5253 | -6.6705 | 9.2218 | 1.3810 | 6.1502 | 1242 | # | 0.350759 | 1.000 1 |
| 11 | 1 | 4 | 26.9147 | 24.0483 | -42.8029 | -3.3782 | 2.8664 | 1.2798 | 2.1205 | 1244 | # | 0.374403 | 1.000 1 |
| 12 | 1 | 4 | 57.4421 | 53.7127 | 95.6274 | 7.2117 | 3.7294 | 1.2685 | 2.8445 | 1245 | # | 0.387346 | 1.000 1 |
| 14 | 1 | 4 | 49.1243 | 52.4590 | 93.3866 | 7.1572 | -3.3347 | 1.1074 | -3.1134 | 1247 | # | 0.415123 | 1.000 1 |
| 18 | 1 | 4 | 29.0654 | 24.7638 | -44.0543 | -3.7461 | 4.3017 | 1.1178 | 3.5636 | 1251 | # | 0.476651 | 1.000 1 |
| 21 | 1 | 4 | 16.8048 | 7.0322 | -12.5032 | -1.1432 | 9.7725 | 1.7056 | 4.0637 | 1254 | # | 0.526640 | 1.000 1 |
| 24 | 1 | 4 | 39.6976 | 45.8882 | 81.5217 | 8.1596 | -6.1906 | 1.0300 | -6.4787 | 1257 | # | 0.578980 | 1.000 1 |

| Refinement program | | | | | | | | | | | | page = 12 | |
|--------------------|---|---|----------------|----------|-----------|-----------------|--------------|--------|----------|-----------|---|---------------------|---------|
| structure : | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| | | | Qu3As05Sb05Se3 | Daten | Zabel | standardisierte | Aufstellung: | Daten | Pfritznr | Habilitat | | | |
| 0 | 2 | 4 | 182.2441 | 174.5281 | 310.8817 | 21.1925 | 7.7159 | 3.6815 | 2.0515 | 1262 | # | 0.308237 | 1.000 1 |
| 2 | 2 | 4 | 38.4643 | 41.8358 | -74.5194 | -5.1004 | -3.3715 | 1.2790 | -2.7517 | 1264 | # | 0.311006 | 1.000 1 |
| 5 | 2 | 4 | 59.7696 | 56.2214 | -100.1272 | -7.0894 | 3.5482 | 1.4809 | 2.3248 | 1267 | # | 0.325156 | 1.000 1 |
| 7 | 2 | 4 | 15.8777 | 20.4820 | 36.4714 | 2.6638 | -4.6043 | 2.4549 | -2.1475 | 1269 | # | 0.340609 | 1.000 1 |
| 12 | 2 | 4 | 178.1137 | 166.1999 | 295.8484 | 22.9090 | 11.9138 | 3.5758 | 3.2204 | 1274 | # | 0.395900 | 1.000 1 |
| 15 | 2 | 4 | 144.1711 | 137.4583 | -244.5842 | -20.2194 | 6.7128 | 2.8962 | 2.2638 | 1277 | # | 0.437560 | 1.000 1 |
| 25 | 2 | 4 | 39.9800 | 36.2377 | 64.3435 | 6.7729 | 3.7423 | 1.0330 | 3.4530 | 1287 | # | 0.602430 | 1.000 1 |
| 6 | 3 | 4 | 17.5670 | 9.9299 | 17.6467 | 1.7059 | 7.6371 | 2.1522 | 2.7772 | 1295 | # | 0.348724 | 1.000 1 |
| 8 | 3 | 4 | 39.5752 | 42.4673 | -75.6394 | -5.2481 | -2.8920 | 1.3148 | -2.7999 | 1297 | # | 0.365528 | 1.000 1 |
| 10 | 3 | 4 | 41.0049 | 38.2222 | -68.0352 | -5.3082 | 2.7827 | 1.3140 | 2.0458 | 1299 | # | 0.386060 | 1.000 1 |
| 11 | 3 | 4 | 65.6430 | 70.1707 | 124.9231 | 9.4901 | -4.5277 | 1.4202 | -3.2981 | 1300 | # | 0.397548 | 1.000 1 |
| 15 | 3 | 4 | 48.5551 | 44.0945 | 78.4476 | 6.6212 | 4.4606 | 1.1175 | 3.8082 | 1304 | # | 0.450139 | 1.000 1 |
| 17 | 3 | 4 | 28.4060 | 23.9934 | -42.6801 | -3.6736 | 4.4126 | 1.2163 | 3.3461 | 1306 | # | 0.479645 | 1.000 1 |
| 24 | 3 | 4 | 29.8965 | 27.8672 | 49.4643 | 5.3640 | 2.0292 | 0.9691 | 2.0229 | 1313 | # | 0.594209 | 1.000 1 |
| 25 | 3 | 4 | 36.4253 | 38.6800 | 68.6710 | 7.3139 | -2.2547 | 0.9925 | -2.3422 | 1314 | # | 0.611628 | 1.000 1 |
| 27 | 3 | 4 | 37.6191 | 42.0611 | -74.6275 | -8.3756 | -4.4419 | 1.0316 | -4.5601 | 1316 | # | 0.647047 | 1.000 1 |
| 0 | 4 | 4 | 106.0142 | 98.2142 | -174.8448 | -13.3264 | 7.8000 | 2.2321 | 3.3659 | 1317 | # | 0.349012 | 1.000 1 |
| 3 | 4 | 4 | 26.4651 | 16.3843 | 29.1841 | 2.0006 | 10.0808 | 1.4790 | 5.5177 | 1320 | # | 0.354496 | 1.000 1 |
| 13 | 4 | 4 | 24.0853 | 19.9067 | -35.4248 | -2.8777 | 4.1786 | 1.2795 | 2.9825 | 1330 | # | 0.440741 | 1.000 1 |
| 14 | 4 | 4 | 41.9309 | 37.9226 | 67.4673 | 5.6945 | 4.0083 | 1.1000 | 3.4697 | 1331 | # | 0.453681 | 1.000 1 |
| 15 | 4 | 4 | 102.1367 | 94.3550 | 167.8426 | 14.4312 | 7.7816 | 2.0811 | 3.5967 | 1332 | # | 0.467181 | 1.000 1 |
| 20 | 4 | 4 | 47.6665 | 50.1277 | 89.0716 | 8.7280 | -2.4612 | 1.1165 | -2.2613 | 1337 | # | 0.541547 | 1.000 1 |
| 21 | 4 | 4 | 12.4780 | 16.9847 | -30.1776 | -2.9820 | -4.5067 | 2.1105 | -2.5210 | 1338 | # | 0.557538 | 1.000 1 |
| 24 | 4 | 4 | 42.0702 | 44.9273 | -79.7913 | -8.2177 | -2.8571 | 1.0034 | -2.9441 | 1341 | # | 0.607221 | 1.000 1 |
| 25 | 4 | 4 | 19.7636 | 13.3479 | -23.6998 | -2.5020 | 6.4157 | 1.2410 | 4.3305 | 1342 | # | 0.624277 | 1.000 1 |
| 1 | 5 | 4 | 61.3172 | 57.2262 | -101.9036 | -7.4006 | 4.0910 | 1.4488 | 2.7295 | 1344 | # | 0.377277 | 1.000 1 |
| 3 | 5 | 4 | 140.4557 | 130.2015 | 231.8017 | 17.5134 | 10.2542 | 2.8436 | 3.4744 | 1346 | # | 0.381794 | 1.000 1 |
| 6 | 5 | 4 | 76.7822 | 65.2431 | 116.1227 | 9.1831 | 11.5391 | 1.6398 | 6.5083 | 1349 | # | 0.396662 | 1.000 1 |
| 9 | 5 | 4 | 117.0056 | 110.9706 | 197.4819 | -15.9809 | 6.0349 | 2.3781 | 2.4722 | 1352 | # | 0.420274 | 1.000 1 |
| 11 | 5 | 4 | 21.2697 | 17.1225 | 30.4762 | 2.4018 | 4.1472 | 1.7247 | 2.1702 | 1354 | # | 0.440201 | 1.000 1 |
| 12 | 5 | 4 | 15.4790 | 9.2458 | -16.4504 | -1.3726 | 6.2332 | 2.2790 | 2.1843 | 1355 | # | 0.451260 | 1.000 1 |
| 13 | 5 | 4 | 64.1490 | 59.8114 | -106.4027 | -9.0585 | 4.3376 | 1.4010 | 2.9915 | 1356 | # | 0.462982 | 1.000 1 |
| 21 | 5 | 4 | 22.0681 | 27.4483 | 48.7555 | 4.9522 | 5.3803 | 4.1205 | 4.3836 | 1364 | # | 0.575281 | 1.000 1 |
| 24 | 5 | 4 | 48.2162 | 55.3284 | 98.2188 | 10.5471 | 7.1122 | 1.1268 | 3.6677 | 1367 | # | 0.623552 | 1.000 1 |
| 0 | 6 | 4 | 336.6274 | 307.0611 | 546.5487 | 42.8786 | 29.5663 | 6.7591 | 4.1822 | 1369 | # | 0.408014 | 1.000 1 |
| 3 | 6 | 4 | 154.5678 | 142.6875 | -253.9432 | -20.3203 | 11.8803 | 3.1372 | 3.6414 | 1372 | # | 0.412714 | 1.000 1 |
| 5 | 6 | 4 | 59.2571 | 64.8770 | -115.4622 | -9.2431 | -5.6199 | 1.4637 | -4.0216 | 1374 | # | 0.420941 | 1.000 1 |
| 9 | 6 | 4 | 60.3747 | 56.3413 | -100.2462 | -8.3333 | 4.0334 | 1.3858 | 2.8134 | 1378 | # | 0.448549 | 1.000 1 |
| 11 | 6 | 4 | 34.3759 | 31.4744 | -55.9865 | -4.8308 | 2.9014 | 1.3679 | 2.0316 | 1380 | # | 0.467272 | 1.000 1 |
| 13 | 6 | 4 | 30.6464 | 27.6753 | 49.2238 | 4.3029 | 2.9711 | 1.3120 | 2.1548 | 1382 | # | 0.488793 | 1.000 1 |
| 19 | 6 | 4 | 29.7321 | 25.4050 | 45.1241 | 4.6030 | 4.3271 | 1.1409 | 3.5167 | 1388 | # | 0.566764 | 1.000 1 |
| 24 | 6 | 4 | 42.7469 | 39.5441 | 70.1966 | 7.5567 | 3.2028 | 1.1302 | 2.7277 | 1393 | # | 0.642949 | 1.000 1 |
| 25 | 7 | 4 | 32.2511 | 28.7034 | 51.0708 | 4.2481 | 4.4321 | 1.4329 | 2.5734 | 1401 | # | 0.472167 | 1.000 1 |
| 11 | 7 | 4 | 70.4088 | 73.7727 | 131.1900 | 11.7373 | -3.3638 | 1.5855 | -2.1723 | 1404 | # | 0.497369 | 1.000 1 |
| 20 | 7 | 4 | 29.5973 | 33.1642 | 58.8934 | 6.1304 | -3.5669 | 1.2998 | -2.9096 | 1413 | # | 0.605782 | 1.000 1 |
| 21 | 7 | 4 | 32.8755 | 27.3744 | 48.5932 | 5.2348 | 5.5012 | 1.3153 | 3.8325 | 1414 | # | 0.620118 | 1.000 1 |
| 3 | 8 | 4 | 87.7793 | 82.2848 | -146.3472 | -12.8650 | 5.4945 | 1.9085 | 2.7889 | 1420 | # | 0.482561 | 1.000 1 |
| 9 | 8 | 4 | 14.9332 | 8.0916 | 14.3886 | 1.2947 | 6.8416 | 2.3926 | 2.2044 | 1426 | # | 0.513545 | 1.000 1 |
| 12 | 8 | 4 | 134.8203 | 126.8409 | -225.4515 | -21.3736 | 7.9793 | 2.7199 | 2.8469 | 1429 | # | 0.539198 | 1.000 1 |
| 13 | 8 | 4 | 27.4736 | 23.7948 | -42.2899 | -4.0487 | 3.6788 | 1.2944 | 2.6517 | 1430 | # | 0.549045 | 1.000 1 |
| 15 | 8 | 4 | 111.0806 | 106.3921 | 188.9990 | 19.0120 | 4.6885 | 2.2556 | 2.0348 | 1432 | # | 0.570487 | 1.000 1 |
| 19 | 8 | 4 | 21.7761 | 28.5466 | 50.6765 | 5.4352 | -6.7704 | 1.4383 | -5.4390 | 1436 | # | 0.619478 | 1.000 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | structure : | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | | page = 13 |
|--------------------|----|---|-----------|-----------|-----------------|--------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|---|-----------|
| | | Cu ₃ AsO ₅ SbO ₅ Se ₃ | Daten | Zabel | standartisierte | Aufstellung: | Daten | Pfritznr | Habilitat | | | | | |
| 3 | 9 | 4 | 13. 6088 | 5. 4187 | 9. 6319 | 0. 9076 | 8. 1901 | 2. 7763 | 2. 0623 | 1441 # | 0. 520414 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 9 | 4 | 33. 1662 | 36. 6829 | -65. 2049 | -6. 1449 | 1. 4563 | -2. 5428 | 1444 # | 0. 531418 | 1. 000 | 1 | | |
| 7 | 9 | 4 | 14. 9365 | 19. 8370 | 35. 2658 | 3. 2707 | -4. 9005 | 2. 2693 | -2. 5138 | 1445 # | 0. 536635 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 9 | 4 | 57. 0228 | 59. 9153 | 106. 4689 | 10. 3732 | -2. 8925 | 1. 3610 | -2. 1792 | 1447 # | 0. 549267 | 1. 000 | 1 | |
| 19 | 9 | 4 | 25. 6184 | 28. 6055 | 50. 7545 | 5. 6901 | -2. 9872 | 1. 5601 | -2. 0264 | 1457 # | 0. 649399 | 1. 000 | 1 | |
| 1 | 10 | 4 | 22. 2216 | 27. 0132 | 48. 0028 | 4. 6716 | -4. 7916 | 1. 8366 | -2. 8902 | 1459 # | 0. 556627 | 1. 000 | 1 | |
| 2 | 10 | 4 | 18. 7403 | 22. 3304 | -39. 6760 | -3. 9153 | -3. 5900 | 1. 8004 | -2. 1851 | 1460 # | 0. 557781 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 10 | 4 | 43. 1648 | 38. 0878 | -67. 6676 | -6. 7372 | 5. 0770 | 1. 2623 | 3. 7856 | 1461 # | 0. 559699 | 1. 000 | 1 | |
| 5 | 10 | 4 | 21. 9545 | 12. 3230 | 21. 8845 | 2. 2667 | 9. 6315 | 1. 9650 | 3. 8263 | 1463 # | 0. 565793 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 11 | 4 | 52. 3412 | 48. 8209 | -86. 6903 | -9. 0843 | 3. 5203 | 1. 3755 | 2. 4733 | 1477 # | 0. 600135 | 1. 000 | 1 | |
| 5 | 11 | 4 | 22. 5610 | 16. 6485 | -29. 5732 | -2. 9927 | 5. 9126 | 2. 0688 | -2. 4835 | 1479 # | 0. 605822 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 0 | 5 | 141. 7544 | 128. 3329 | -228. 4917 | -17. 0385 | 13. 4215 | 2. 9703 | 4. 3046 | 1496 # | 0. 371958 | 1. 000 | 1 | |
| 7 | 0 | 5 | 91. 8651 | 85. 4275 | -152. 0825 | -11. 5780 | 6. 4377 | 1. 9379 | 3. 2057 | 1500 # | 0. 394334 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 0 | 5 | 130. 7471 | 114. 2276 | 203. 3185 | 15. 9414 | 16. 5195 | 2. 6615 | 5. 8147 | 1502 # | 0. 411359 | 1. 000 | 1 | |
| 12 | 0 | 5 | 125. 1723 | 117. 2920 | 208. 6835 | 17. 4725 | 7. 8803 | 2. 5385 | 3. 0066 | 1505 # | 0. 442970 | 1. 000 | 1 | |
| 14 | 0 | 5 | 28. 8912 | 32. 3678 | 57. 5709 | 5. 0232 | -3. 4766 | 1. 4398 | -2. 5600 | 1507 # | 0. 467453 | 1. 000 | 1 | |
| 15 | 0 | 5 | 46. 1822 | 48. 7167 | -86. 6456 | -7. 6090 | -2. 5345 | 1. 2305 | -2. 1162 | 1508 # | 0. 480566 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 0 | 5 | 44. 7404 | 49. 2860 | 87. 6238 | 8. 0798 | -4. 5457 | 1. 2681 | -3. 7668 | 1511 # | 0. 522858 | 1. 000 | 1 | |
| 20 | 0 | 5 | 31. 2522 | 25. 8945 | 46. 0255 | 4. 3670 | 5. 3577 | 1. 1535 | 4. 2464 | 1513 # | 0. 553136 | 1. 000 | 1 | |
| 21 | 0 | 5 | 112. 6108 | 106. 9921 | -190. 0671 | -19. 0969 | 5. 6188 | 2. 2860 | 2. 3966 | 1514 # | 0. 568801 | 1. 000 | 1 | |
| 26 | 0 | 5 | 44. 8977 | 51. 1689 | -90. 7863 | -10. 1988 | -6. 2712 | 1. 2378 | -5. 4203 | 1519 # | 0. 651359 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 1 | 5 | 92. 9786 | 93. 1477 | 165. 8255 | 12. 6367 | 4. 8308 | 2. 0563 | 2. 2914 | 1522 # | 0. 374948 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 1 | 5 | 109. 3696 | 99. 0760 | 176. 3577 | 13. 7219 | 10. 2936 | 2. 2455 | 4. 3684 | 1525 # | 0. 390077 | 1. 000 | 1 | |
| 8 | 1 | 5 | 52. 2379 | 48. 7227 | -86. 7215 | -6. 8249 | 3. 5152 | 1. 2742 | 2. 6660 | 1527 # | 0. 405170 | 1. 000 | 1 | |
| 12 | 1 | 5 | 22. 2419 | 16. 6324 | 29. 5825 | 2. 5900 | 5. 6094 | 1. 2613 | 3. 8866 | 1531 # | 0. 445483 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 1 | 5 | 21. 1400 | 14. 7599 | -26. 2236 | -2. 6015 | 6. 3801 | 1. 0579 | 5. 1209 | 1537 # | 0. 524990 | 1. 000 | 1 | |
| 19 | 1 | 5 | 32. 0780 | 29. 7690 | 52. 9068 | 5. 0756 | 2. 3090 | 0. 9927 | 2. 2423 | 1538 # | 0. 539884 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 2 | 5 | 140. 3296 | 123. 4602 | 219. 7177 | 17. 6611 | 16. 8694 | 2. 8275 | 5. 6075 | 1554 # | 0. 422078 | 1. 000 | 1 | |
| 12 | 2 | 5 | 42. 9860 | 40. 1630 | 71. 4615 | 5. 9311 | 2. 8230 | 1. 0709 | 2. 5495 | 1557 # | 0. 452941 | 1. 000 | 1 | |
| 14 | 2 | 5 | 27. 5481 | 24. 3596 | 43. 3373 | 3. 6616 | 3. 1886 | 1. 2059 | 2. 4911 | 1559 # | 0. 476912 | 1. 000 | 1 | |
| 24 | 2 | 5 | 23. 1646 | 25. 7348 | -45. 6583 | -5. 1435 | -2. 5702 | 1. 0606 | -2. 5578 | 1569 # | 0. 624769 | 1. 000 | 1 | |
| 25 | 2 | 5 | 28. 3818 | 29. 3412 | -52. 0751 | -5. 6977 | -2. 9594 | 1. 1955 | -2. 6144 | 1570 # | 0. 641358 | 1. 000 | 1 | |
| 1 | 3 | 5 | 85. 8108 | 95. 4725 | -169. 9716 | -12. 8543 | -9. 6617 | 1. 7727 | -5. 7570 | 1572 # | 0. 393730 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 3 | 5 | 16. 9735 | 22. 1713 | -39. 4872 | -2. 7778 | -5. 1978 | 2. 1567 | -2. 7791 | 1574 # | 0. 398061 | 1. 000 | 1 | |
| 4 | 3 | 5 | 33. 6734 | 38. 1419 | -67. 9082 | -5. 0898 | -4. 4685 | 1. 2774 | -3. 7302 | 1575 # | 0. 401812 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 3 | 5 | 81. 7667 | 76. 3971 | -135. 9902 | -10. 5613 | 5. 3697 | 1. 7152 | 3. 0278 | 1577 # | 0. 412343 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 3 | 5 | 72. 8444 | 69. 5847 | 123. 8198 | 10. 1715 | 3. 2596 | 1. 5288 | 2. 0845 | 1580 # | 0. 435105 | 1. 000 | 1 | |
| 12 | 3 | 5 | 154. 5597 | 144. 5121 | 257. 0810 | 21. 9037 | 10. 0476 | 3. 1088 | 3. 1269 | 1583 # | 0. 465104 | 1. 000 | 1 | |
| 13 | 3 | 5 | 48. 3384 | 45. 1942 | 80. 3894 | 6. 9589 | 3. 1441 | 1. 1601 | 2. 6220 | 1584 # | 0. 476485 | 1. 000 | 1 | |
| 15 | 3 | 5 | 122. 4688 | 114. 6415 | -203. 8548 | -18. 3770 | 7. 8273 | 2. 4678 | 3. 0703 | 1586 # | 0. 501042 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 3 | 5 | 100. 5979 | 106. 0256 | -188. 4411 | -17. 9965 | 4. 5723 | 2. 2332 | 2. 0051 | 1589 # | 0. 541738 | 1. 000 | 1 | |
| 5 | 4 | 5 | 31. 6038 | 34. 3125 | 61. 0705 | 4. 8349 | -2. 7087 | 1. 2084 | -2. 3375 | 1601 # | 0. 425375 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 4 | 5 | 99. 8639 | 93. 5777 | -166. 4918 | -13. 9364 | 6. 2862 | 2. 0314 | -2. 9872 | 1605 # | 0. 452713 | 1. 000 | 1 | |
| 14 | 4 | 5 | 27. 7038 | 25. 0304 | -44. 5174 | -3. 9157 | 2. 6734 | 1. 1732 | 2. 1687 | 1610 # | 0. 504227 | 1. 000 | 1 | |
| 23 | 4 | 5 | 20. 4695 | 23. 7339 | 42. 1181 | 4. 6552 | -3. 2644 | 1. 2442 | -2. 8329 | 1619 # | 0. 630070 | 1. 000 | 1 | |
| 24 | 4 | 5 | 16. 1307 | 8. 6627 | -15. 3842 | -1. 5930 | 7. 4680 | 1. 4166 | 4. 0515 | 1620 # | 0. 645860 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 5 | 5 | 144. 0816 | 134. 1097 | 238. 6020 | 20. 0150 | 9. 9719 | 2. 9040 | 3. 3150 | 1627 # | 0. 453607 | 1. 000 | 1 | |
| 8 | 5 | 5 | 34. 7001 | 30. 1579 | -53. 6472 | -4. 6002 | 4. 5422 | 1. 3332 | 3. 1840 | 1629 # | 0. 466649 | 1. 000 | 1 | |
| 13 | 5 | 5 | 65. 0269 | 61. 1917 | 108. 7887 | 10. 0506 | 3. 8352 | 1. 4026 | 2. 6538 | 1634 # | 0. 512612 | 1. 000 | 1 | |
| 15 | 5 | 5 | 23. 5542 | 19. 3578 | -34. 3917 | -3. 4213 | 4. 1964 | 1. 2570 | 3. 0410 | 1636 # | 0. 535514 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 5 | 5 | 39. 0858 | 32. 2411 | -57. 2556 | -5. 9444 | 6. 8447 | 1. 1506 | 5. 4279 | 1639 # | 0. 573771 | 1. 000 | 1 | |
| 2 | 6 | 5 | 40. 8754 | 44. 4328 | -79. 0354 | -6. 8370 | -3. 5574 | 1. 2742 | -2. 9134 | 1646 # | 0. 465412 | 1. 000 | 1 | |

| Refinement program | | | | | | | | | | | page = 14 | | | |
|--------------------|----|---|----------------|-----------|------------|-----------------|--------------|---------|----------|-----------|---------------------|--------|---|--|
| structure : | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | | | |
| | | | Cu3AsO5SbO5Se3 | Daten | Zabel | standartisierte | Aufstellung: | Daten | Pritzner | Habilitat | | | | |
| 3 | 6 | 5 | 113. 9939 | 106. 2199 | 188. 9487 | 16. 2401 | 7. 7740 | 2. 3246 | 3. 2301 | 1647 # | 0. 467708 | 1. 000 | 1 | |
| 4 | 6 | 5 | 40. 7787 | 43. 5691 | 77. 5071 | 6. 6097 | -2. 7904 | 1. 2635 | -2. 2841 | 1648 # | 0. 470905 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 6 | 5 | 73. 3458 | 65. 6306 | -116. 7010 | -10. 5527 | 7. 7152 | 1. 5708 | 4. 6533 | 1653 # | 0. 499615 | 1. 000 | 1 | |
| 10 | 6 | 5 | 36. 8185 | 39. 7449 | -70. 6725 | -6. 3885 | -2. 9264 | 1. 3248 | -2. 2967 | 1654 # | 0. 507700 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 6 | 5 | 39. 5474 | 44. 3812 | -78. 8280 | -8. 0540 | -4. 8338 | 1. 1056 | -4. 6393 | 1662 # | 0. 594793 | 1. 000 | 1 | |
| 21 | 6 | 5 | 67. 9779 | 64. 7543 | 114. 9076 | 12. 7490 | 3. 2236 | 1. 4324 | 2. 1972 | 1665 # | 0. 635557 | 1. 000 | 1 | |
| 4 | 7 | 5 | 31. 5801 | 34. 8245 | -61. 9261 | -5. 5673 | -3. 2445 | 1. 3984 | -2. 4393 | 1671 # | 0. 500784 | 1. 000 | 1 | |
| 5 | 7 | 5 | 55. 0345 | 57. 9462 | 103. 0339 | 9. 3524 | -2. 9117 | 1. 3150 | -2. 2728 | 1672 # | 0. 504621 | 1. 000 | 1 | |
| 8 | 7 | 5 | 49. 4661 | 52. 1319 | 92. 6772 | 8. 6118 | -2. 6657 | 1. 2488 | -2. 1921 | 1675 # | 0. 520922 | 1. 000 | 1 | |
| 16 | 7 | 5 | 18. 0693 | 21. 5946 | 38. 3346 | 4. 1167 | -3. 5253 | 1. 9133 | -2. 0222 | 1683 # | 0. 594696 | 1. 000 | 1 | |
| 21 | 7 | 5 | 28. 0107 | 38. 4019 | 68. 1423 | 7. 5834 | -10. 3912 | 2. 9718 | -4. 1452 | 1688 # | 0. 658001 | 1. 000 | 1 | |
| 8 | 8 | 5 | 58. 4500 | 54. 8438 | 97. 4697 | 9. 3631 | 3. 6062 | 1. 3343 | 2. 6193 | 1696 # | 0. 552141 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 8 | 5 | 88. 0682 | 82. 5031 | -146. 5898 | -14. 4609 | 5. 5651 | 1. 8279 | 2. 9483 | 1697 # | 0. 558701 | 1. 000 | 1 | |
| 13 | 8 | 5 | 17. 8690 | 12. 9770 | 23. 0511 | 2. 3366 | 4. 8919 | 1. 8316 | 2. 3052 | 1701 # | 0. 591497 | 1. 000 | 1 | |
| 19 | 8 | 5 | 20. 6228 | 27. 3928 | -48. 5991 | -5. 4815 | -6. 7700 | 2. 7825 | -2. 8324 | 1707 # | 0. 657398 | 1. 000 | 1 | |
| 2 | 9 | 5 | 49. 1650 | 45. 9149 | 81. 5721 | 8. 1335 | 3. 2502 | 1. 2834 | 2. 4488 | 1710 # | 0. 563121 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 9 | 5 | 39. 6295 | 34. 3357 | 61. 0159 | 5. 9268 | 5. 2938 | 1. 3765 | 3. 5890 | 1714 # | 0. 575172 | 1. 000 | 1 | |
| 7 | 9 | 5 | 39. 2314 | 35. 8088 | 63. 6024 | 6. 4963 | 3. 4225 | 1. 3366 | 2. 4490 | 1715 # | 0. 579996 | 1. 000 | 1 | |
| 14 | 9 | 5 | 36. 7940 | 39. 8431 | -70. 6846 | -8. 0020 | -3. 0491 | 1. 1074 | -2. 8674 | 1722 # | 0. 631988 | 1. 000 | 1 | |
| 15 | 9 | 5 | 54. 9945 | 59. 8060 | 106. 1439 | 11. 6181 | -4. 8115 | 1. 2865 | -3. 9035 | 1723 # | 0. 641747 | 1. 000 | 1 | |
| 2 | 10 | 5 | 33. 0787 | 35. 9085 | 63. 7754 | 6. 5519 | -2. 8298 | 1. 4170 | -2. 0824 | 1726 # | 0. 599615 | 1. 000 | 1 | |
| 4 | 10 | 5 | 31. 9484 | 35. 4648 | 62. 9798 | 6. 5441 | -3. 5164 | 1. 4015 | -2. 6471 | 1728 # | 0. 603889 | 1. 000 | 1 | |
| 8 | 10 | 5 | 60. 2578 | 65. 7079 | -116. 6469 | -12. 5045 | -5. 4502 | | -4. 0068 | 1732 # | 0. 620691 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 10 | 5 | 24. 8667 | 27. 8994 | 37. 0869 | 3. 3789 | 3. 5873 | 2. 5865 | 2. 1958 | 1733 # | 0. 626534 | 1. 000 | 1 | |
| 0 | 11 | 5 | 93. 0683 | 87. 0812 | 154. 5505 | 16. 9316 | 5. 9870 | 2. 0582 | 2. 8153 | 1738 # | 0. 636178 | 1. 000 | 1 | |
| 0 | 0 | 6 | 217. 5594 | 199. 2744 | 354. 5766 | 29. 3023 | 18. 2850 | 4. 3854 | 3. 9943 | 1747 # | 0. 440083 | 1. 000 | 1 | |
| 1 | 0 | 6 | 16. 9735 | 8. 5297 | 15. 1666 | 1. 3757 | 8. 4438 | 2. 3401 | 2. 7108 | 1748 # | 0. 440570 | 1. 000 | 1 | |
| 9 | 0 | 6 | 108. 2751 | 101. 2250 | 180. 0544 | 15. 5848 | 7. 0501 | 2. 2248 | 3. 0657 | 1756 # | 0. 477906 | 1. 000 | 1 | |
| 10 | 0 | 6 | 67. 7813 | 61. 5825 | 109. 5293 | 9. 6049 | 6. 1988 | 1. 5728 | 3. 7611 | 1757 # | 0. 486353 | 1. 000 | 1 | |
| 12 | 0 | 6 | 103. 1160 | 93. 0892 | -165. 5105 | -15. 1435 | 10. 0267 | 2. 1262 | 4. 4865 | 1759 # | 0. 505371 | 1. 000 | 1 | |
| 15 | 0 | 6 | 21. 4336 | 13. 5389 | -24. 0795 | -2. 1164 | 7. 8947 | 1. 6500 | 3. 9036 | 1762 # | 0. 538629 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 0 | 6 | 67. 1670 | 72. 9457 | 129. 5725 | 13. 1446 | -5. 7787 | 1. 4623 | -4. 1219 | 1765 # | 0. 576679 | 1. 000 | 1 | |
| 21 | 0 | 6 | 33. 9485 | 37. 8534 | -67. 2162 | -7. 0369 | -3. 9049 | 1. 2394 | -3. 3318 | 1768 # | 0. 618637 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 1 | 6 | 85. 9727 | 80. 4259 | 143. 0990 | 11. 8968 | 5. 5468 | 1. 7793 | 3. 0168 | 1773 # | 0. 446950 | 1. 000 | 1 | |
| 5 | 1 | 6 | 20. 8830 | 17. 2253 | 30. 6542 | 2. 4765 | 3. 6578 | 1. 4708 | 2. 2691 | 1775 # | 0. 454558 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 1 | 6 | 115. 3724 | 109. 1998 | -194. 2626 | -16. 5436 | 6. 1726 | 2. 3323 | 2. 5758 | 1776 # | 0. 459715 | 1. 000 | 1 | |
| 10 | 1 | 6 | 36. 5773 | 33. 5367 | 59. 6457 | 5. 2532 | 3. 0406 | 1. 0598 | 2. 7497 | 1780 # | 0. 488643 | 1. 000 | 1 | |
| 18 | 1 | 6 | 24. 6637 | 21. 2639 | 37. 7222 | 3. 8182 | 3. 3998 | 1. 1382 | 2. 7810 | 1788 # | 0. 578612 | 1. 000 | 1 | |
| 20 | 1 | 6 | 33. 3886 | 35. 4546 | 62. 9568 | 6. 5906 | -2. 0660 | 0. 9977 | -2. 1349 | 1790 # | 0. 606111 | 1. 000 | 1 | |
| 0 | 2 | 6 | 110. 1027 | 99. 7572 | 177. 4780 | 14. 9549 | 10. 3455 | 2. 2529 | 4. 3763 | 1794 # | 0. 450118 | 1. 000 | 1 | |
| 1 | 2 | 6 | 36. 0597 | 39. 8977 | -70. 9925 | -5. 8556 | -3. 8381 | 1. 0516 | -3. 8438 | 1795 # | 0. 450594 | 1. 000 | 1 | |
| 2 | 2 | 6 | 29. 2831 | 31. 8713 | -67. 7093 | -4. 6932 | -2. 5882 | 1. 0679 | -2. 5307 | 1796 # | 0. 452018 | 1. 000 | 1 | |
| 4 | 2 | 6 | 27. 2103 | 30. 1996 | -53. 7247 | -4. 5661 | -2. 9893 | 1. 2908 | -2. 4430 | 1798 # | 0. 457673 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 2 | 6 | 60. 2146 | 54. 7330 | -97. 3539 | -8. 4560 | 5. 4816 | 1. 3405 | 3. 9031 | 1800 # | 0. 466945 | 1. 000 | 1 | |
| 12 | 2 | 6 | 49. 6780 | 46. 3351 | -82. 3797 | -7. 5717 | 3. 3429 | 1. 1458 | 2. 8194 | 1806 # | 0. 514133 | 1. 000 | 1 | |
| 15 | 2 | 6 | 23. 8810 | 26. 2397 | 46. 6496 | 4. 3130 | -2. 3588 | 1. 1033 | -2. 2436 | 1809 # | 0. 546859 | 1. 000 | 1 | |
| 17 | 2 | 6 | 40. 5869 | 37. 9594 | -67. 4403 | -6. 7063 | 2. 6275 | 1. 0574 | 2. 4046 | 1811 # | 0. 571392 | 1. 000 | 1 | |
| 19 | 2 | 6 | 25. 6203 | 22. 2805 | 39. 5570 | 4. 2037 | 3. 3398 | 1. 0849 | 2. 8778 | 1813 # | 0. 597789 | 1. 000 | 1 | |
| 1 | 3 | 6 | 29. 4517 | 25. 9548 | 46. 1789 | 3. 8588 | 3. 4968 | 1. 4493 | 2. 2695 | 1818 # | 0. 462819 | 1. 000 | 1 | |
| 3 | 3 | 6 | 76. 6153 | 73. 0378 | -129. 9233 | -11. 1640 | 3. 5774 | 1. 6118 | -2. 1677 | 1820 # | 0. 466509 | 1. 000 | 1 | |
| 6 | 3 | 6 | 177. 8002 | 163. 9500 | -291. 6064 | -25. 4742 | 13. 8502 | 3. 7278 | 3. 5707 | 1823 # | 0. 478753 | 1. 000 | 1 | |
| 8 | 3 | 6 | 13. 4981 | 4. 4308 | -7. 8861 | -0. 6231 | 9. 0674 | 2. 9498 | 2. 0414 | 1825 # | 0. 491128 | 1. 000 | 1 | |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | page = 15 | | |
|--------------------|----|---|----------|----------|-----------|----------|---------|--------|---------|---------------------|----------|---------|
| structure : | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 3 | 6 | 42.8801 | 37.8016 | -67.2155 | -6.0946 | 5.0784 | 1.2543 | 3.8090 | 1826 # | 0.498492 | 1.000 1 |
| 10 | 3 | 6 | 56.8771 | 52.8748 | -94.0174 | -8.5217 | 4.0023 | 1.3369 | 2.8883 | 1827 # | 0.506595 | 1.000 1 |
| 12 | 3 | 6 | 127.4967 | 121.2967 | 215.6194 | 20.2005 | 6.2000 | 2.5699 | 2.3538 | 1829 # | 0.524880 | 1.000 1 |
| 14 | 3 | 6 | 56.3729 | 50.0884 | 89.0218 | 8.5143 | 6.2845 | 1.2449 | 4.7670 | 1831 # | 0.545701 | 1.000 1 |
| 18 | 3 | 6 | 75.9138 | 71.5471 | 127.0379 | 13.3798 | 4.3666 | 1.5577 | 2.7226 | 1835 # | 0.593850 | 1.000 1 |
| 3 | 4 | 6 | 20.5888 | 24.0290 | -42.7469 | -3.6378 | -3.4401 | 1.7255 | -2.1602 | 1843 # | 0.482973 | 1.000 1 |
| 6 | 4 | 6 | 51.2143 | 44.4413 | 79.0235 | 7.1429 | 6.7730 | 1.2357 | 5.1187 | 1846 # | 0.494810 | 1.000 1 |
| 12 | 4 | 6 | 25.4578 | 20.6771 | -36.7422 | -3.5891 | 4.7807 | 1.3525 | 3.2027 | 1852 # | 0.539567 | 1.000 1 |
| 18 | 4 | 6 | 23.7192 | 20.9317 | -37.1636 | -3.9364 | 2.7875 | 1.0738 | 2.4434 | 1858 # | 0.606870 | 1.000 1 |
| 19 | 4 | 6 | 15.5692 | 11.0742 | -19.6520 | -2.1746 | 4.4950 | 1.7651 | 2.1790 | 1859 # | 0.619800 | 1.000 1 |
| 21 | 4 | 6 | 41.7337 | 45.9906 | 81.6206 | 8.9685 | -4.2570 | 1.0961 | -4.0818 | 1861 # | 0.646873 | 1.000 1 |
| 3 | 5 | 6 | 49.4014 | 44.9338 | 79.8966 | 7.2507 | 4.4677 | 1.2058 | 3.5375 | 1864 # | 0.503352 | 1.000 1 |
| 6 | 5 | 6 | 143.5552 | 133.0229 | -236.4879 | -21.8990 | 10.5323 | 2.8970 | 3.5022 | 1867 # | 0.514720 | 1.000 1 |
| 9 | 5 | 6 | 41.7576 | 44.8591 | 79.7267 | 7.6366 | -3.1015 | 1.1547 | -2.7856 | 1870 # | 0.533129 | 1.000 1 |
| 12 | 5 | 6 | 28.4535 | 31.2376 | 55.4970 | 5.5285 | -2.7841 | 1.2214 | -2.3910 | 1873 # | 0.557882 | 1.000 1 |
| 15 | 5 | 6 | 18.1852 | 22.2375 | 39.5006 | 4.0032 | -4.0523 | 1.5126 | -2.9775 | 1876 # | 0.588178 | 1.000 1 |
| 1 | 6 | 6 | 28.9793 | 26.3309 | -46.8068 | -4.3796 | 2.6484 | 1.2395 | 2.0391 | 1883 # | 0.523927 | 1.000 1 |
| 3 | 6 | 6 | 55.5383 | 61.2467 | 108.8868 | 10.0561 | -5.7084 | 1.2674 | -4.7354 | 1885 # | 0.527190 | 1.000 1 |
| 18 | 6 | 6 | 53.5957 | 59.3174 | -105.2429 | -11.8283 | -5.7217 | 1.2283 | -4.9067 | 1900 # | 0.642617 | 1.000 1 |
| 6 | 7 | 6 | 20.1792 | 23.7794 | 42.2420 | 4.2564 | -3.6002 | 1.7639 | -2.2231 | 1907 # | 0.564390 | 1.000 1 |
| 10 | 7 | 6 | 34.7577 | 37.5690 | -66.7363 | -6.7409 | -2.8113 | 1.2630 | -2.3160 | 1911 # | 0.588192 | 1.000 1 |
| 14 | 7 | 6 | 25.5636 | 30.6400 | 54.4023 | 5.7458 | -5.0764 | 1.2515 | -4.4592 | 1915 # | 0.622191 | 1.000 1 |
| 15 | 8 | 6 | 17.8885 | 24.8098 | -44.0469 | -4.6872 | -6.9213 | 3.4093 | -2.4229 | 1934 # | 0.658067 | 1.000 1 |
| 8 | 9 | 6 | 32.6864 | 29.5816 | 52.5124 | 5.6463 | 3.1048 | 1.3955 | 2.1192 | 1942 # | 0.634037 | 1.000 1 |
| 0 | 10 | 6 | 37.8893 | 31.6782 | -56.2029 | -6.3315 | 6.2111 | 2.0360 | 2.8006 | 1946 # | 0.645756 | 1.000 1 |
| 4 | 10 | 6 | 28.9240 | 32.6090 | -57.8404 | -6.6399 | -3.6850 | 1.5166 | -2.5845 | 1950 # | 0.651045 | 1.000 1 |
| 6 | 0 | 7 | 39.5348 | 47.9671 | 85.2656 | 8.0070 | -8.4323 | 1.4723 | -6.3382 | 1958 # | 0.528244 | 1.000 1 |
| 11 | 0 | 7 | 19.7560 | 11.8746 | 21.1155 | 1.9010 | 7.8814 | 2.1275 | 2.9656 | 1963 # | 0.561674 | 1.000 1 |
| 12 | 0 | 7 | 86.0151 | 78.3915 | -139.2579 | -14.0054 | 7.6236 | 1.8189 | 4.0057 | 1964 # | 0.570383 | 1.000 1 |
| 16 | 0 | 7 | 44.1362 | 39.8468 | 70.7417 | 7.5420 | 4.2894 | 1.2466 | 3.2737 | 1968 # | 0.611021 | 1.000 1 |
| 6 | 1 | 7 | 16.3799 | 20.1737 | 35.8666 | 3.3003 | -3.7938 | 1.8185 | -2.3275 | 1976 # | 0.530354 | 1.000 1 |
| 11 | 1 | 7 | 33.5817 | 30.3925 | -54.0056 | -5.2785 | 3.1992 | 1.0613 | 2.8707 | 1983 # | 0.563658 | 1.000 1 |
| 15 | 1 | 7 | 50.9529 | 54.0484 | -95.9844 | -9.9457 | -3.0955 | 1.1481 | -2.7780 | 1987 # | 0.601907 | 1.000 1 |
| 1 | 2 | 7 | 43.5201 | 47.6711 | -84.7534 | -7.8071 | -4.1510 | 1.1254 | -3.8642 | 1992 # | 0.522467 | 1.000 1 |
| 3 | 2 | 7 | 73.5085 | 69.8845 | -124.2216 | -11.7070 | 3.6240 | 1.5946 | 2.2166 | 1994 # | 0.525739 | 1.000 1 |
| 5 | 2 | 7 | 16.7958 | 12.3077 | 21.8893 | 1.9315 | 4.4881 | 1.9229 | 2.0222 | 1996 # | 0.532222 | 1.000 1 |
| 2 | 3 | 7 | 27.3478 | 31.3793 | 55.7666 | 5.3717 | -4.0315 | 1.2258 | -3.5314 | 2013 # | 0.534251 | 1.000 1 |
| 11 | 3 | 7 | 62.1796 | 59.2497 | 105.2472 | 10.6503 | 2.9299 | 1.3537 | 2.1134 | 2022 # | 0.579291 | 1.000 1 |
| 15 | 3 | 7 | 28.0856 | 23.9115 | 42.4590 | 4.4506 | 4.1741 | 1.0390 | 3.7188 | 2026 # | 0.616570 | 1.000 1 |
| 16 | 3 | 7 | 12.9576 | 8.3081 | -14.7338 | -1.7143 | 4.6496 | 1.8741 | 2.0359 | 2027 # | 0.627253 | 1.000 1 |
| 17 | 3 | 7 | 32.8481 | 30.4718 | -54.0934 | -5.8098 | 2.3763 | 1.1424 | 2.0049 | 2028 # | 0.638430 | 1.000 1 |
| 4 | 4 | 7 | 28.7489 | 31.3049 | 55.6285 | 5.4167 | -2.5560 | 1.0688 | -2.4979 | 2033 # | 0.553355 | 1.000 1 |
| 6 | 4 | 7 | 19.7990 | 15.1243 | -26.8734 | -2.6427 | 4.6747 | 1.7328 | 2.3793 | 2035 # | 0.561048 | 1.000 1 |
| 11 | 4 | 7 | 17.0411 | 11.1593 | 19.8320 | 1.9111 | 5.8818 | 1.8998 | 2.5617 | 2040 # | 0.592630 | 1.000 1 |
| 15 | 4 | 7 | 24.1557 | 19.4121 | -34.4582 | -3.7199 | 4.7437 | 1.1949 | 3.5801 | 2044 # | 0.629119 | 1.000 1 |
| 16 | 4 | 7 | 23.8726 | 20.6717 | 36.6880 | 4.0179 | 3.2009 | 1.2644 | 2.3618 | 2045 # | 0.639593 | 1.000 1 |
| 0 | 5 | 7 | 26.7675 | 32.5184 | 57.7658 | 5.8230 | -5.7509 | 1.6933 | -3.7612 | 2047 # | 0.565192 | 1.000 1 |
| 1 | 5 | 7 | 35.5021 | 38.7328 | 68.8108 | 6.8781 | -3.2307 | 1.0983 | -3.0753 | 2048 # | 0.565571 | 1.000 1 |
| 3 | 5 | 7 | 26.3780 | 22.8871 | -40.6749 | -3.9128 | 3.4910 | 1.3316 | 2.4482 | 2050 # | 0.568595 | 1.000 1 |
| 10 | 5 | 7 | 16.2481 | 10.0139 | 17.7852 | 1.8285 | 6.2341 | 1.6510 | 3.0517 | 2057 # | 0.601921 | 1.000 1 |
| 12 | 5 | 7 | 45.9935 | 51.7999 | -91.9689 | -9.7453 | -5.8064 | 1.1140 | -5.5413 | 2059 # | 0.617389 | 1.000 1 |
| 15 | 5 | 7 | 60.7873 | 64.4745 | -114.4086 | -12.7162 | -3.6872 | 1.3321 | -2.8519 | 2062 # | 0.644896 | 1.000 1 |

| Refinement program | | | | | | | | | | page = 16 | | |
|--------------------|---|---|---------|---------|-----------|----------|---------|--------|---------|---------------------|----------|---------|
| structure : | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 6 | 7 | 19.8116 | 22.9328 | -40.7313 | -4.1699 | -3.1211 | 1.5604 | -2.1578 | 2067 # | 0.592340 | 1.000 1 |
| 6 | 6 | 7 | 41.0341 | 47.4899 | -84.3299 | -8.8083 | -6.4558 | 1.0934 | -6.3685 | 2069 # | 0.599533 | 1.000 1 |
| 9 | 6 | 7 | 56.9667 | 60.1437 | -106.7672 | -11.4632 | -3.1770 | 1.2718 | -2.5676 | 2072 # | 0.615410 | 1.000 1 |
| 11 | 6 | 7 | 27.8927 | 23.8187 | -42.2928 | -4.4485 | 4.0739 | 1.2084 | 3.1250 | 2074 # | 0.629187 | 1.000 1 |
| 4 | 7 | 7 | 34.8769 | 41.4778 | 73.6309 | 7.9107 | -6.6009 | 1.1503 | -6.2815 | 2082 # | 0.616360 | 1.000 1 |
| 6 | 7 | 7 | 30.3299 | 34.2542 | -60.8171 | -6.4439 | -3.9243 | 1.1365 | -3.6763 | 2084 # | 0.623276 | 1.000 1 |
| 7 | 7 | 7 | 18.1135 | 22.0922 | 39.1996 | 4.3795 | -3.9787 | 1.7710 | -2.4934 | 2085 # | 0.627730 | 1.000 1 |
| 6 | 8 | 7 | 61.2421 | 67.5626 | -119.8541 | -13.6286 | -6.3204 | 1.3738 | -4.8381 | 2095 # | 0.649594 | 1.000 1 |
| 0 | 0 | 8 | 28.7663 | 20.8401 | -36.9864 | -4.0553 | 7.9262 | 2.3637 | 2.8913 | 2098 # | 0.586777 | 1.000 1 |
| 3 | 0 | 8 | 77.9942 | 71.9279 | -127.7330 | -13.2699 | 6.0663 | 1.7002 | 3.4292 | 2101 # | 0.590055 | 1.000 1 |
| 5 | 0 | 8 | 74.7850 | 79.5620 | -141.2718 | -14.8524 | -4.7770 | 1.6130 | -3.0563 | 2103 # | 0.595839 | 1.000 1 |
| 7 | 0 | 8 | 17.2887 | 9.5867 | -17.0230 | -1.7833 | 7.7020 | 2.6343 | 2.2725 | 2105 # | 0.604410 | 1.000 1 |
| 13 | 0 | 8 | 36.8538 | 32.5118 | 57.6854 | 6.4666 | 4.3420 | 1.4367 | 2.8441 | 2111 # | 0.645562 | 1.000 1 |
| 6 | 2 | 8 | 17.2627 | 20.6470 | 36.6791 | 3.6797 | -3.3843 | 1.3680 | -2.7165 | 2133 # | 0.607184 | 1.000 1 |
| 4 | 3 | 8 | 14.1386 | 18.3196 | -32.5100 | -3.5924 | -4.1810 | 1.8466 | -2.5990 | 2144 # | 0.609316 | 1.000 1 |
| 9 | 3 | 8 | 41.5379 | 43.8152 | 77.7546 | 8.5911 | -2.2773 | 1.0977 | -2.1315 | 2149 # | 0.631766 | 1.000 1 |
| 0 | 4 | 8 | 34.7894 | 40.3511 | 71.6585 | 7.4339 | -5.5618 | 1.4046 | -4.2761 | 2153 # | 0.616474 | 1.000 1 |
| 1 | 4 | 8 | 32.3296 | 37.2093 | 66.0494 | 7.1348 | -4.8797 | 1.0672 | -4.9174 | 2154 # | 0.616821 | 1.000 1 |
| 5 | 4 | 8 | 20.1693 | 24.1429 | -42.8532 | -4.6509 | -3.9736 | 1.4647 | -2.9801 | 2158 # | 0.625105 | 1.000 1 |
| 5 | 5 | 8 | 29.8714 | 26.6075 | 47.2335 | 5.0737 | 3.2639 | 1.1571 | 2.6667 | 2169 # | 0.640980 | 1.000 1 |
| 6 | 5 | 8 | 47.8215 | 44.6774 | 79.2633 | 8.9527 | 3.1441 | 1.1855 | 2.5649 | 2170 # | 0.644648 | 1.000 1 |
| 8 | 5 | 8 | 21.2014 | 25.4865 | -45.1896 | -5.3380 | -4.2851 | 1.3803 | -3.4181 | 2172 # | 0.653891 | 1.000 1 |
| 3 | 6 | 8 | 52.6726 | 56.3995 | 100.0373 | 11.4986 | -3.7270 | 1.2335 | -3.1283 | 2176 # | 0.654648 | 1.000 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program
 structure : Cu3As05Sb05Se3 Daten Zabel standartisierte Aufstellung; Daten Pfitzner Habilitat
 18: 02: 40 05-02-05 page = 17

Statistics as a function of sin(th)/lambda and structure factors

| sin(th)/lambda | limits | 0.312556 | 0.397729 | 0.452056 | 0.501781 | 0.545642 | 0.587103 | 0.621917 | 0.658534 |
|-------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| number + | 92 | 134 | 125 | 142 | 120 | 129 | 110 | 101 | |
| - | 109 | 77 | 74 | 69 | 88 | 86 | 106 | 117 | |
| toget her | 201 | 211 | 199 | 211 | 208 | 215 | 216 | 218 | |
| av. wdFq | 24.7312 | 6.9482 | 5.5634 | 5.3705 | 4.3631 | 3.6114 | 3.8565 | 4.2806 | |
| numerator + | 1630.1 | 631.8 | 614.4 | 586.4 | 389.4 | 329.9 | 243.1 | 258.2 | |
| - | -779.6 | -211.2 | -159.9 | -136.9 | -166.3 | -185.2 | -252.6 | -301.7 | |
| toget her | 2409.7 | 843.0 | 774.2 | 723.3 | 565.8 | 515.0 | 495.7 | 559.8 | |
| denominator | 21486.1 | 12024.6 | 12930.2 | 11127.4 | 8960.6 | 7966.0 | 6890.0 | 6824.5 | |
| R factor | 11.22 | 7.01 | 5.99 | 6.50 | 6.20 | 6.47 | 7.20 | 8.20 | |
| struct. factors | limits | 18.7 | 23.9 | 29.4 | 37.9 | 49.2 | 65.1 | 98.4 | 501.2 |
| number + | 194 | 99 | 102 | 98 | 96 | 98 | 103 | 163 | 0 |
| - | 129 | 97 | 91 | 96 | 97 | 95 | 90 | 31 | 0 |
| toget her | 323 | 196 | 193 | 194 | 193 | 193 | 193 | 194 | 0 |
| av. wdFq | 2.0059 | 4.3461 | 4.1045 | 6.8361 | 6.8622 | 10.7688 | 9.6999 | 16.6726 | 0.0000 |
| numerator + | 567.1 | 256.9 | 224.5 | 255.0 | 270.9 | 306.6 | 430.2 | 2372.1 | 0.0 |
| - | -304.8 | -266.8 | -225.7 | -259.4 | -236.6 | -334.9 | -332.5 | -232.6 | 0.0 |
| toget her | 871.9 | 523.7 | 450.2 | 514.5 | 507.5 | 641.5 | 762.7 | 2604.7 | 0.0 |
| denominator | 4825.6 | 4129.3 | 5161.0 | 6476.6 | 8374.3 | 10768.9 | 15163.9 | 33309.8 | 0.0 |
| R factor | 18.07 | 12.68 | 8.72 | 7.94 | 6.06 | 5.96 | 5.03 | 7.82 | 0.00 |
| final check | number + | 953 | 726 | 1679 | 4683.3 | -2193.4 | 6876.6 | 88209.4 | 7.80 |
| sin(th)/lambda | number + | 953 | 726 | 1679 | 4683.3 | -2193.4 | 6876.6 | 88209.4 | 7.80 |
| structure factors | number + | 953 | 726 | 1679 | 4683.3 | -2193.4 | 6876.6 | 88209.4 | 7.80 |
| | toget her | 1679 | 4683.3 | -2193.4 | 6876.6 | 88209.4 | 7.80 | | |
| | numerator + | 4683.3 | -2193.4 | 6876.6 | 88209.4 | 7.80 | | | |
| | - | -2193.4 | 6876.6 | 88209.4 | 7.80 | | | | |
| | toget her | 88209.4 | 7.80 | | | | | | |
| | denominator | 88209.4 | 7.80 | | | | | | |
| | R factor | 7.80 | | | | | | | |

* R-factors overview *

| Cycle | Robs | Rwobs | Rall | Rwll | nobs | nal | np | nal/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av | ch/su | max | ch/su |
|-------|------|-------|------|-------|------|-----|------|---------|-------|------|--------|---------|-------|-------|-----|-------|
| 1 | 7.80 | 16.69 | 7.80 | 16.69 | 1679 | 126 | 13.3 | 0.10000 | 2.79 | 2.79 | 0.2090 | -2.0291 | for x | Cu5' | | |
| 2 | 7.80 | 16.70 | 7.80 | 16.70 | 1679 | 126 | 13.3 | 0.10000 | 2.80 | 2.80 | 0.2211 | -2.6117 | for x | Cu5' | | |
| 3 | 7.80 | 16.69 | 7.80 | 16.69 | 1679 | 126 | 13.3 | 0.10000 | 2.79 | 2.79 | 0.2090 | -2.0292 | for x | Cu5' | | |
| 4 | 7.80 | 16.70 | 7.80 | 16.70 | 1679 | 126 | 13.3 | 0.10000 | 2.80 | 2.80 | 0.2211 | -2.6117 | for x | Cu5' | | |
| 5 | 7.80 | 16.69 | 7.80 | 16.69 | 1679 | 126 | 13.3 | 0.10000 | 2.79 | 2.79 | 0.2089 | -2.0292 | for x | Cu5' | | |
| 6 | 7.80 | 16.70 | 7.80 | 16.70 | 1679 | 126 | 13.3 | 0.10000 | 2.80 | 2.80 | 0.2211 | -2.6117 | for x | Cu5' | | |

Refinement program
 structure : Cu3As05Sb05Se3 Daten Zabel standartisierte Aufstellung; Daten Pfitzner Habilitat
 18: 02: 40 05-02-05 page = 18

* Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M00 file

| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | scale6 | ch/su |
|-----|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 0.313620* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.02 |
| 2 | 0.313709* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | -0.02 |
| 3 | 0.313620* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.02 |
| 4 | 0.313709* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | -0.02 |
| 5 | 0.313620* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.02 |
| 6 | 0.313709* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | -0.02 |
| su | 0.003631 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| Sb1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 1 | 0.339781 | 0.090981 | 0.250000 | 0.857297 | 0.027808 | 0.020924 | 0.036615 |
| 2 | 0.340357 | 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.027841 | 0.020963 | 0.036571 |
| 3 | 0.339783 | 0.090981 | 0.250000 | 0.857297 | 0.027808 | 0.020924 | 0.036615 |
| 4 | 0.340357 | 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.027841 | 0.020963 | 0.036571 |
| 5 | 0.339783 | 0.090981 | 0.250000 | 0.857297 | 0.027808 | 0.020924 | 0.036615 |
| 6 | 0.340357 | 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.027841 | 0.020963 | 0.036571 |
| su | 0.015340 | 0.000073 | 0.000000 | 0.000311 | 0.001037 | 0.001160 | 0.001227 |
| As1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 1 | 0.160219 | 0.090981 | 0.250000 | 0.857297 | 0.027808 | 0.020924 | 0.036615 |
| 2 | 0.159643 | 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.027841 | 0.020963 | 0.036571 |
| 3 | 0.160217 | 0.090981 | 0.250000 | 0.857297 | 0.027808 | 0.020924 | 0.036615 |
| 4 | 0.159643 | 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.027841 | 0.020963 | 0.036571 |
| 5 | 0.160217 | 0.090981 | 0.250000 | 0.857297 | 0.027808 | 0.020924 | 0.036615 |
| 6 | 0.159643 | 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.027841 | 0.020963 | 0.036571 |
| su | 0.015340 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000311 | 0.001037 | 0.001160 | 0.001227 |
| Sb2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 1 | 0.317616 | 0.420035 | 0.250000 | 0.903815 | 0.027138 | 0.022964 | 0.038966 |
| 2 | 0.317464 | 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.027087 | 0.022989 | 0.038993 |
| 3 | 0.317615 | 0.420035 | 0.250000 | 0.903815 | 0.027138 | 0.022964 | 0.038966 |
| 4 | 0.317462 | 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.027087 | 0.022989 | 0.038993 |
| 5 | 0.317616 | 0.420035 | 0.250000 | 0.903815 | 0.027138 | 0.022964 | 0.038966 |
| 6 | 0.317464 | 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.027087 | 0.022989 | 0.038993 |
| su | 0.015342 | 0.000075 | 0.000000 | 0.000333 | 0.000982 | 0.001216 | 0.001240 |
| As2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 1 | 0.182384 | 0.420035 | 0.250000 | 0.903815 | 0.027138 | 0.022964 | 0.038966 |
| 2 | 0.182536 | 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.027087 | 0.022989 | 0.038993 |
| 3 | 0.182385 | 0.420035 | 0.250000 | 0.903815 | 0.027138 | 0.022964 | 0.038966 |
| 4 | 0.182538 | 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.027087 | 0.022989 | 0.038993 |
| 5 | 0.182384 | 0.420035 | 0.250000 | 0.903815 | 0.027138 | 0.022964 | 0.038966 |
| 6 | 0.182536 | 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.027087 | 0.022989 | 0.038993 |
| su | 0.015342 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000333 | 0.000982 | 0.001216 | 0.001240 |

| Refinement program | | | | | | | | | | | page = 19 | |
|--------------------|----------------|-----------|----------|-----------------|--------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|---------------------|--------|
| structure : | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | |
| Sb3 | Qr3As05Sb05Se3 | Daten | Zapfel | standardisierte | Aufstellung: | Daten | Pfritznr | Habilitat | U13 | U23 | U1 so | ch/ su |
| 1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U1 so | ch/ su |
| 1 | 0.326352 | 0.749506 | 0.250000 | 0.874873* | 0.024654 | 0.019975 | 0.033960 | 0.000000 | -0.003427 | 0.000000 | 0.026196 | 0.08 |
| 2 | 0.325372 | 0.749504 | 0.250000 | 0.874896* | 0.024611 | 0.019915 | 0.034030 | 0.000000 | -0.003438 | 0.000000 | 0.026185 | -0.08 |
| 3 | 0.326352 | 0.749506 | 0.250000 | 0.874873* | 0.024654 | 0.019975 | 0.033960 | 0.000000 | -0.003428 | 0.000000 | 0.026196 | 0.08 |
| 4 | 0.325372 | 0.749504 | 0.250000 | 0.874896* | 0.024611 | 0.019915 | 0.034030 | 0.000000 | -0.003439 | 0.000000 | 0.026185 | -0.08 |
| 5 | 0.326352 | 0.749506 | 0.250000 | 0.874873* | 0.024654 | 0.019975 | 0.033960 | 0.000000 | -0.003428 | 0.000000 | 0.026196 | 0.08 |
| 6 | 0.325372 | 0.749504 | 0.250000 | 0.874896 | 0.024611 | 0.019915 | 0.034030 | 0.000000 | -0.003439 | 0.000000 | 0.026185 | |
| su | 0.014988 | 0.000068 | 0.000000 | 0.000299 | 0.000978 | 0.001181 | 0.001196 | 0.000000 | 0.000678 | 0.000000 | 0.000648 | |
| As3 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U1 so | ch/ su |
| 1 | 0.173648 | 0.749506 | 0.250000 | 0.874873 | 0.024654 | 0.019975 | 0.033960 | 0.000000 | -0.003427 | 0.000000 | 0.026196 | 0.00 |
| 2 | 0.174627 | 0.749504 | 0.250000 | 0.874896 | 0.024611 | 0.019915 | 0.034030 | 0.000000 | -0.003438 | 0.000000 | 0.026185 | 0.00 |
| 3 | 0.173648 | 0.749506 | 0.250000 | 0.874873 | 0.024654 | 0.019975 | 0.033960 | 0.000000 | -0.003428 | 0.000000 | 0.026196 | 0.00 |
| 4 | 0.174628 | 0.749504 | 0.250000 | 0.874896 | 0.024611 | 0.019915 | 0.034030 | 0.000000 | -0.003439 | 0.000000 | 0.026185 | 0.00 |
| 5 | 0.173648 | 0.749506 | 0.250000 | 0.874873 | 0.024654 | 0.019975 | 0.033960 | 0.000000 | -0.003428 | 0.000000 | 0.026196 | 0.00 |
| 6 | 0.174628 | 0.749504 | 0.250000 | 0.874896 | 0.024611 | 0.019915 | 0.034030 | 0.000000 | -0.003439 | 0.000000 | 0.026185 | |
| su | 0.014988 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000978 | 0.001181 | 0.001196 | 0.000000 | 0.000678 | 0.000000 | 0.000648 | |
| Se1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U1 so | ch/ su |
| 1 | 0.500000 | 0.025710* | 0.250000 | 0.148317 | 0.032685 | 0.028311 | 0.022684 | 0.000000 | 0.000927 | 0.000000 | 0.027893 | -0.08 |
| 2 | 0.500000 | 0.025701* | 0.250000 | 0.148313 | 0.032644 | 0.028361 | 0.022663 | 0.000000 | 0.000905 | 0.000000 | 0.027889 | 0.08 |
| 3 | 0.500000 | 0.025710* | 0.250000 | 0.148317 | 0.032685 | 0.028311 | 0.022684 | 0.000000 | 0.000927 | 0.000000 | 0.027893 | -0.08 |
| 4 | 0.500000 | 0.025701* | 0.250000 | 0.148313 | 0.032644 | 0.028361 | 0.022663 | 0.000000 | 0.000905 | 0.000000 | 0.027889 | 0.08 |
| 5 | 0.500000 | 0.025710* | 0.250000 | 0.148317 | 0.032685 | 0.028311 | 0.022684 | 0.000000 | 0.000927 | 0.000000 | 0.027893 | -0.08 |
| 6 | 0.500000 | 0.025701 | 0.250000 | 0.148313 | 0.032644 | 0.028361 | 0.022663 | 0.000000 | 0.000905 | 0.000000 | 0.027889 | |
| su | 0.000000 | 0.000107 | 0.000000 | 0.000380 | 0.001190 | 0.001444 | 0.001209 | 0.000000 | 0.000920 | 0.0000 | | |

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure :

Cu3As0.5Sb0.5Se3

Refinement program

structure

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

| Refinement program | | | | | | | | | | | | | page = 21 | | | |
|--------------------|------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------------|--------------|-----------|----------|---------------------|--|--|--|
| structure : | | | | | | | | | | | | | 18: 02: 40 05-02-05 | | | |
| | Cu3 | As | O5 | Sb | O5 | Se3 | Daten | Zabel | standardisierte | Aufstellung: | Daten | Pfitzner | Habilitat | | | |
| | | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| 1 | | 0.500000 | 0.350151 | 0.250000 | 0.450749 | 0.079246 | 0.062431 | 0.043036 | 0.000000 | -0.022298* | 0.000000 | 0.061571 | 0.08 | | | |
| 2 | | 0.500000 | 0.350153 | 0.250000 | 0.450764 | 0.079231 | 0.062414 | 0.042925 | 0.000000 | -0.022132* | 0.000000 | 0.061523 | -0.08 | | | |
| 3 | | 0.500000 | 0.350151 | 0.250000 | 0.450749 | 0.079246 | 0.062431 | 0.043036 | 0.000000 | -0.022298* | 0.000000 | 0.061571 | 0.08 | | | |
| 4 | | 0.500000 | 0.350153 | 0.250000 | 0.450764 | 0.079231 | 0.062414 | 0.042925 | 0.000000 | -0.022132* | 0.000000 | 0.061523 | -0.08 | | | |
| 5 | | 0.500000 | 0.350151 | 0.250000 | 0.450749 | 0.079246 | 0.062431 | 0.043036 | 0.000000 | -0.022298* | 0.000000 | 0.061571 | 0.08 | | | |
| 6 | | 0.500000 | 0.350153 | 0.250000 | 0.450764 | 0.079231 | 0.062414 | 0.042925 | 0.000000 | -0.022132 | 0.000000 | 0.061523 | -0.08 | | | |
| su | | 0.000000 | 0.000223 | 0.000000 | 0.000736 | 0.003028 | 0.003421 | 0.002398 | 0.000000 | 0.002216 | 0.000000 | 0.001720 | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Cu4 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| 1 | | 0.716526* | 0.595751 | 0.387074 | 0.139061 | 0.052163 | 0.032923 | 0.028172 | 0.006522 | -0.012306 | -0.000903 | 0.037753 | 0.12 | | | |
| 2 | | 0.717734* | 0.595755 | 0.387076 | 0.139057 | 0.052347 | 0.033008 | 0.027998 | 0.006524 | -0.012171 | -0.000897 | 0.037784 | -0.12 | | | |
| 3 | | 0.716526* | 0.595751 | 0.387074 | 0.139061 | 0.052163 | 0.032923 | 0.028172 | 0.006522 | -0.012307 | -0.000903 | 0.037753 | 0.12 | | | |
| 4 | | 0.717735* | 0.595755 | 0.387076 | 0.139057 | 0.052347 | 0.033008 | 0.027998 | 0.006524 | -0.012171 | -0.000897 | 0.037784 | -0.12 | | | |
| 5 | | 0.716525* | 0.595751 | 0.387074 | 0.139061 | 0.052163 | 0.032923 | 0.028172 | 0.006522 | -0.012307 | -0.000903 | 0.037753 | 0.12 | | | |
| 6 | | 0.717735 | 0.595755 | 0.387076 | 0.139057 | 0.052347 | 0.033008 | 0.027998 | 0.006524 | -0.012171 | -0.000897 | 0.037784 | -0.12 | | | |
| su | | 0.010410 | 0.000153 | 0.000387 | 0.000513 | 0.002009 | 0.002187 | 0.001823 | 0.001576 | 0.001385 | 0.001454 | 0.001162 | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Cu5 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| 1 | | 0.529218* | 0.701686 | 0.051765 | 0.290075 | 0.048396 | 0.057516 | 0.134841 | 0.028304 | 0.034877 | 0.045507 | 0.080251 | -2.02 | | | |
| 2 | | 0.440942* | 0.701946 | 0.050353 | 0.286477 | 0.037533 | 0.053911 | 0.143884 | 0.026976 | 0.037526 | 0.046036 | 0.078443 | 2.14 | | | |
| 3 | | 0.529222* | 0.701686 | 0.051765 | 0.290076 | 0.048396 | 0.057517 | 0.134842 | 0.028304 | 0.034878 | 0.045508 | 0.080252 | -2.02 | | | |
| 4 | | 0.440938* | 0.701946 | 0.050353 | 0.286477 | 0.037533 | 0.053912 | 0.143883 | 0.026976 | 0.037526 | 0.046036 | 0.078443 | 2.14 | | | |
| 5 | | 0.529220* | 0.701686 | 0.051765 | 0.290076 | 0.048396 | 0.057517 | 0.134843 | 0.028304 | 0.034878 | 0.045508 | 0.080252 | -2.02 | | | |
| 6 | | 0.440938 | 0.701946 | 0.050353 | 0.286477 | 0.037533 | 0.053911 | 0.143883 | 0.026976 | 0.037526 | 0.046036 | 0.078443 | | | | |
| su | | 0.043807 | 0.000437 | 0.001627 | 0.003056 | 0.005804 | 0.007251 | 0.012784 | 0.004113 | 0.005028 | 0.007234 | 0.005267 | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Cu4' | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| 1 | | 0.283474 | 0.535479 | 0.452924 | 0.235417 | 0.085065 | 0.052789 | 0.120829* | 0.046857 | -0.056119 | 0.052570 | 0.086228 | -0.19 | | | |
| 2 | | 0.282266 | 0.535424 | 0.453008 | 0.235613 | 0.084935 | 0.052185 | 0.118227* | 0.046269 | -0.054782 | 0.051449 | 0.085116 | 0.20 | | | |
| 3 | | 0.283474 | 0.535479 | 0.452924 | 0.235417 | 0.085065 | 0.052788 | 0.120829* | 0.046857 | -0.056118 | 0.052570 | 0.086227 | -0.19 | | | |
| 4 | | 0.282265 | 0.535424 | 0.453008 | 0.235613 | 0.084935 | 0.052185 | 0.118227* | 0.046269 | -0.054782 | 0.051449 | 0.085116 | 0.20 | | | |
| 5 | | 0.283475 | 0.535479 | 0.452924 | 0.235417 | 0.085065 | 0.052788 | 0.120829* | 0.046857 | -0.056119 | 0.052570 | 0.086228 | -0.19 | | | |
| 6 | | 0.282265 | 0.535424 | 0.453008 | 0.235613 | 0.084935 | 0.052185 | 0.118226 | 0.046269 | -0.054782 | 0.051448 | 0.085115 | | | | |
| su | | 0.010410 | 0.000605 | 0.001420 | 0.002750 | 0.009366 | 0.008463 | 0.013499 | 0.007351 | 0.009178 | 0.008812 | 0.008161 | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Cu5' | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su | | | |
| 1 | | 0.470782 | 0.717602* | 0.082548 | 0.329479 | 0.193193 | 0.080120 | 0.025182 | 0.088151 | 0.050815 | 0.027358 | 0.099498 | -2.03 | | | |
| 2 | | 0.559058 | 0.714694* | 0.079008 | 0.326268 | 0.220544 | 0.087427 | 0.034202 | 0.100946 | 0.059988 | 0.033538 | 0.114058 | 2.61 | | | |
| 3 | | 0.470778 | 0.717602* | 0.082548 | 0.329479 | 0.193193 | 0.080120 | 0.025181 | 0.088151 | 0.050815 | 0.027358 | 0.099498 | -2.03 | | | |
| 4 | | 0.559062 | 0.714694* | 0.079008 | 0.326268 | 0.220543 | 0.087428 | 0.034202 | 0.100946 | 0.059988 | 0.033538 | 0.114058 | 2.61 | | | |
| 5 | | 0.470780 | 0.717602* | 0.082548 | 0.329479 | 0.193193 | 0.080120 | 0.025182 | 0.088151 | 0.050815 | 0.027358 | 0.099498 | -2.03 | | | |
| 6 | | 0.559062 | 0.714694 | 0.079008 | 0.326268 | 0.220542 | 0.087427 | 0.034202 | 0.100946 | 0.059987 | 0.033538 | 0.114057 | | | | |
| su | | 0.043807 | 0.001433 | 0.002300 | 0.002028 | 0.017570 | 0.010821 | 0.005411 | 0.011682 | 0.007112 | 0.005016 | 0.007111 | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | | | | | |

There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle

Program started at 18:02:40 ended at 18:02:50 cpu time : 10.23

9.8 Abstände und Winkel in Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃ 18:03:24 05-02-05 page = 1

The following lines were read as a control data :
 ==>round 1 angles 1<=
 ==>selfirst sb1 sb2 sb3 se1 se2 se3 se4 se5 se6 cu1 cu2 cu3 cu4 cu5 cu4' cu5'<=
 ==>selsecond sb1 sb2 sb3 se1 se2 se3 se4 se5 se6 cu1 cu2 cu3 cu4 cu5 cu4' cu5'<=
 ==>end<=

 * Structure data *

Cell parameters : 24.1498 10.5803 6.8169 90.000 90.000 90.000 Volume : 1741.8
 Reciprocal parameters : 0.041408 0.094515 0.146694 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.000574

Centrosymmetric space group : Pnma

List of centring vectors :
 0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
 x y z
 1/2-x y 1/2-z
 1/2-x 1/2+y 1/2+z
 -x 1/2+y -z

f f' atomic scattering coefficients

As -0.093 2.226 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
 Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
 Sb 0.050 2.006 19.641800 5.303400 19.045500 0.460700 5.037100 27.907400 2.682700 75.282501 4.590900
 Se -0.587 1.546 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900

Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included

| no atom | fractional | | | cartesian | | | Uiso |
|---------|-------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------------------|
| | xf | yf | zf | sigxf | sigyf | sigzf | |
| 1 Sb1 | ++ 0.090980 | 0.250000 | 0.857300 | 0.000070 | 0.000000 | 0.000300 | 2.1971 2.6451 5.8441 0.0285(0) |
| 2 As1 | -- 0.090978 | 0.250000 | 0.857289 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 2.1971 2.6451 5.8441 0.0285(0) |
| 3 Sb2 | ++ 0.420030 | 0.250000 | 0.903800 | 0.000080 | 0.000000 | 0.000300 | 10.1436 2.6451 6.1611 0.0297(0) |
| 4 As2 | -- 0.420034 | 0.250000 | 0.903808 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 10.1437 2.6451 6.1612 0.0297(0) |
| 5 Sb3 | ++ 0.749500 | 0.250000 | 0.874900 | 0.000070 | 0.000000 | 0.000300 | 18.1003 2.6451 5.9641 0.0262(0) |
| 6 As3 | -- 0.749504 | 0.250000 | 0.874896 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 18.1004 2.6451 5.9641 0.0262(0) |
| 7 Se1 | ++ 0.025700 | 0.250000 | 0.148300 | 0.000100 | 0.000000 | 0.000400 | 0.6206 2.6451 1.0109 0.0279(0) |
| 8 Se2 | ++ 0.331500 | 0.250000 | 0.107300 | 0.000100 | 0.000000 | 0.000400 | 8.0057 2.6451 0.7315 0.0288(0) |
| 9 Se3 | ++ 0.678000 | 0.250000 | 0.146000 | 0.000100 | 0.000000 | 0.000400 | 16.3736 2.6451 0.9953 0.0259(0) |
| 10 Se4 | ++ 0.048670 | 0.070459 | 0.664200 | 0.000060 | 0.000000 | 0.000300 | 1.1754 0.7455 4.5278 0.0219(0) |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃ 18:03:24 05-02-05 page = 2

Full coordination of atoms will be printed
 The results will be printed in columns without symmetry codes

Distances and angles will be calculated

Limits for atom type : As from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Sb from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Se from 0.000 to 3.000

 * atom Sb1 *

 Se6.....2.5069(17) Cu4.....66.12(14) Cu5'.....97.0(5)
 Se6.....104.56(9) Cu4'.....104.9(4) Cu4.....2.459(5)
 Cu3.....120.05(7) Cu4'.....40.4(4) Cu4.....72.30(16)
 Cu3.....2.707(5) Cu4.....2.300(12) Cu5.....136.4(3)
 Se4.....98.99(7) Cu4'.....138.1(7) Cu5.....71.4(3)
 Se4.....98.99(7) Cu4'.....2.300(12) Cu5'.....140.1(5)
 Se4.....2.5269(18) * atom Se1 * Cu4'.....138.1(7) Cu5.....82.2(6)
 Se4.....97.48(8) * atom Se2 * Cu4.....2.459(5)
 Se4.....2.5269(18) Sb1.....2.534(3) Cu4.....72.30(16)
 Se4.....97.48(8) Cu1.....108.71(11) * atom Se3 * Cu5.....71.4(3)
 Cu1.....108.71(11) Cu5.....136.4(3)
 Cu1.....108.71(11) Sb2.....2.549(3) Cu5'.....82.2(6)
 Cu4.....91.75(12) Sb2.....2.549(3) Cu5.....140.1(5)
 * atom Sb2 * Cu4'.....101.8(4) Cu2.....81.95(9) Cu5.....2.39(2)
 Cu4'.....101.8(4) Cu2.....81.95(9) Cu5.....124.4(6)
 Se2.....2.549(3) Cu1.....2.399(3) Cu2.....2.450(3) Cu5.....12.5(6)
 Se5.....95.30(8) Cu1.....84.89(12) Cu2.....132.21(14) Cu5'.....112.3(6)
 Se5.....95.30(8) Cu4.....156.19(16) Cu3.....72.56(11) Cu5.....2.39(2)
 Se5.....2.546(2) Cu4.....100.29(12) Cu2.....2.450(3) Cu5.....124.4(6)
 Se5.....2.546(2) Cu4'.....139.4(4) Cu2.....132.21(14) Cu5'.....112.3(6)
 Se5.....90.51(8) Cu4'.....59.9(4) Cu3.....72.56(11) Cu5.....12.5(6)
 * atom Sb3 * Cu1.....2.399(3) Cu3.....2.385(5) Cu5'.....2.36(2)
 Cu1.....84.89(12) * atom Se4 * Cu5.....100.0(7)
 Cu4.....100.29(12) Cu5'.....2.36(2)
 Cu4.....156.19(16) * atom Se5 * Cu5.....100.0(7)
 Se3.....2.529(3) Cu4'.....59.9(4) Sb3.....2.529(3) * atom Se6 *
 Se6.....100.93(7) Cu4'.....139.4(4) Sb3.....122.49(13) Cu4.....122.49(13)
 Se6.....100.93(7) Cu4.....2.659(5) Cu4'.....122.49(13) Sb1.....2.5269(18)
 Cu3.....107.02(14) Cu4.....66.12(14) Cu5.....97.3(4) Cu1.....101.65(11)
 Se6.....2.5069(17) Cu4'.....40.4(4) Cu5.....97.3(4) Cu2.....87.82(10)
 Se6.....104.56(9) Cu4.....104.9(4) Cu5.....97.0(5)
 Cu3.....120.05(7) Cu4.....2.659(5)

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure :

page = 3
18: 03: 24 05-02-05

| | | | |
|---|--|---|---|
| <p>Cu3As05Sb05Se3</p> <p>Cu4.....96.68(12)</p> <p>Cu4'.....128.1(4)</p> <p>Cu4'.....129.0(2)</p> <p>Cu1.....2.434(3)</p> <p>Cu2.....67.51(10)</p> <p>Cu4.....137.66(13)</p> <p>Cu4'.....57.7(4)</p> <p>Cu4'.....127.5(2)</p> <p>Cu2.....2.403(3)</p> <p>Cu4.....75.50(14)</p> <p>Cu4'.....117.9(3)</p> <p>Cu4'.....98.2(3)</p> <p>Cu4.....2.402(4)</p> <p>Cu4'.....131.7(5)</p> <p>Cu4'.....38.8(3)</p> <p>Cu4'.....2.430(14)</p> <p>Cu4'.....93.2(6)</p> <p>Cu4'.....2.76(2)</p> <p>Cu4'.....93.2(6)</p> <p>*****</p> <p>* at om Se5</p> <p>*****</p> <p>Sb2.....2.546(2)</p> <p>Cu1.....102.11(9)</p> <p>Cu3.....88.33(9)</p> <p>Cu4.....101.33(12)</p> <p>Cu5.....123.3(5)</p> <p>Cu4'.....89.2(4)</p> <p>Cu1.....2.380(3)</p> <p>Cu3.....75.80(14)</p> <p>Cu4.....111.00(13)</p> <p>Cu5.....134.2(5)</p> <p>Cu4'.....74.3(5)</p> <p>Cu3.....2.504(4)</p> <p>Cu4.....166.34(16)</p> <p>Cu5.....98.5(4)</p> <p>Cu4'.....148.8(4)</p> <p>Cu4.....2.457(4)</p> <p>Cu5.....68.2(4)</p> <p>Cu4'.....42.4(4)</p> <p>Cu5.....2.588(14)</p> <p>Cu4'.....108.8(5)</p> <p>Cu4'.....2.373(14)</p> <p>*****</p> <p>* at om Se6</p> <p>*****</p> <p>Sb3.....2.5069(17)</p> <p>Cu2.....113.52(11)</p> <p>Cu5.....127.8(4)</p> <p>Cu5.....89.6(5)</p> | <p>Cu5'.....119.2(5)</p> <p>Cu5'.....94.1(5)</p> <p>Cu2.....2.436(3)</p> <p>Cu5.....101.9(3)</p> <p>Cu5.....109.6(4)</p> <p>Cu5'.....110.8(6)</p> <p>Cu5'.....97.2(5)</p> <p>Cu5.....2.71(2)</p> <p>Cu5.....113.8(6)</p> <p>Cu5'.....9.5(6)</p> <p>Cu5'.....118.9(5)</p> <p>Cu5.....2.372(15)</p> <p>Cu5.....113.8(6)</p> <p>Cu5'.....112.1(7)</p> <p>Cu5'.....12.4(7)</p> <p>Cu5'.....2.407(14)</p> <p>Cu5'.....119.2(7)</p> <p>Cu5'.....2.41(2)</p> <p>Cu5'.....119.2(7)</p> <p>*****</p> <p>* at om Cu1</p> <p>*****</p> <p>Se1.....2.399(3)</p> <p>Se4.....113.62(12)</p> <p>Se5.....130.99(14)</p> <p>Cu2.....130.44(15)</p> <p>Cu4'.....115.6(3)</p> <p>Cu4'.....58.0(3)</p> <p>Se4.....2.434(3)</p> <p>Se5.....115.37(12)</p> <p>Cu2.....55.70(9)</p> <p>Cu4'.....101.2(3)</p> <p>Cu4'.....61.1(4)</p> <p>Se5.....2.380(3)</p> <p>Cu2.....80.90(11)</p> <p>Cu4'.....52.7(3)</p> <p>Cu4'.....155.8(4)</p> <p>Cu2.....2.688(4)</p> <p>Cu4'.....114.0(3)</p> <p>Cu4'.....110.4(5)</p> <p>Cu4'.....2.872(18)</p> <p>Cu4'.....103.3(3)</p> <p>Cu4'.....2.348(16)</p> <p>Cu4'.....103.3(5)</p> <p>*****</p> <p>* at om Cu2</p> <p>*****</p> <p>Se2.....2.450(3)</p> <p>Se4.....134.45(14)</p> <p>Se6.....102.69(11)</p> | <p>Cu1.....100.50(14)</p> <p>Cu3.....52.67(12)</p> <p>Cu4.....114.56(16)</p> <p>Se4.....2.403(3)</p> <p>Se6.....122.80(14)</p> <p>Cu1.....56.80(9)</p> <p>Cu3.....122.14(15)</p> <p>Cu4.....52.24(12)</p> <p>Se6.....2.436(3)</p> <p>Cu1.....124.95(15)</p> <p>Cu3.....91.49(13)</p> <p>Cu4.....107.90(14)</p> <p>Cu1.....2.688(4)</p> <p>Cu3.....65.41(14)</p> <p>Cu4.....106.39(14)</p> <p>Cu3.....2.861(4)</p> <p>Cu4.....159.53(16)</p> <p>Cu4.....2.942(5)</p> <p>*****</p> <p>* at om Cu3</p> <p>*****</p> <p>Sb3.....2.707(5)</p> <p>Se2.....105.12(19)</p> <p>Se5.....94.08(14)</p> <p>Se5.....94.08(14)</p> <p>Cu2.....112.07(13)</p> <p>Cu2.....112.07(13)</p> <p>Se2.....2.385(5)</p> <p>Se5.....130.22(11)</p> <p>Se5.....130.22(11)</p> <p>Cu2.....54.77(10)</p> <p>Cu2.....54.77(10)</p> <p>Se5.....2.504(4)</p> <p>Se5.....92.46(16)</p> <p>Cu2.....75.48(8)</p> <p>Cu2.....151.6(2)</p> <p>Se5.....2.504(4)</p> <p>Se5.....92.46(16)</p> <p>Cu2.....151.6(2)</p> <p>Cu2.....75.48(8)</p> <p>Cu2.....2.861(4)</p> <p>Cu2.....103.04(18)</p> <p>Cu2.....2.861(4)</p> <p>Cu2.....103.04(18)</p> <p>*****</p> <p>* at om Cu4</p> <p>*****</p> <p>Se1.....2.659(5)</p> <p>Se3.....100.47(15)</p> <p>Se4.....105.63(18)</p> | <p>Se5.....104.92(14)</p> <p>Cu2.....157.82(19)</p> <p>Cu4.....56.94(12)</p> <p>Cu5.....120.8(4)</p> <p>Cu4'.....58.7(4)</p> <p>Se3.....2.459(5)</p> <p>Se4.....120.61(17)</p> <p>Se5.....110.49(18)</p> <p>Cu2.....94.12(16)</p> <p>Cu4.....53.85(13)</p> <p>Cu5.....53.2(4)</p> <p>Cu4'.....154.5(6)</p> <p>Se4.....2.402(4)</p> <p>Se5.....112.62(17)</p> <p>Cu2.....52.26(9)</p> <p>Cu4.....100.77(15)</p> <p>Cu5.....133.6(4)</p> <p>Cu4'.....81.7(7)</p> <p>Se5.....2.457(4)</p> <p>Cu2.....85.18(14)</p> <p>Cu4.....145.78(17)</p> <p>Cu5.....58.1(4)</p> <p>Cu4'.....66.3(5)</p> <p>Cu2.....2.942(5)</p> <p>Cu4.....122.94(16)</p> <p>Cu5.....81.4(4)</p> <p>Cu4'.....110.4(6)</p> <p>Cu4.....2.901(6)</p> <p>Cu5.....103.6(5)</p> <p>Cu4'.....113.5(4)</p> <p>Cu5.....2.830(13)</p> <p>Cu4'.....121.9(7)</p> <p>Cu4'.....1.746(16)</p> <p>*****</p> <p>* at om Cu5</p> <p>*****</p> <p>Se3.....2.39(2)</p> <p>Se5.....108.3(4)</p> <p>Se6.....112.8(8)</p> <p>Se6.....121.0(7)</p> <p>Cu4.....55.4(3)</p> <p>Cu5'.....80(3)</p> <p>Se5.....2.588(14)</p> <p>Se6.....91.7(6)</p> <p>Se6.....116.9(8)</p> <p>Cu4.....53.7(2)</p> <p>Cu5'.....139(3)</p> <p>Se6.....2.71(2)</p> <p>Se6.....102.1(6)</p> <p>Cu4.....118.3(6)</p> <p>Cu5'.....50(3)</p> |
|---|--|---|---|

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure :

page = 4
18: 03: 24 05-02-05

| | |
|---|--|
| <p>Cu3As05Sb05Se3</p> <p>Se6.....2.372(15)</p> <p>Se6.....102.1(6)</p> <p>Cu4.....137.6(8)</p> <p>Cu5.....88(3)</p> <p>Cu4.....2.830(13)</p> <p>Cu5.....127(3)</p> <p>Cu5.....0.52(3)</p> <p>*****</p> <p>* atom Cu4'</p> <p>*****</p> <p>Se1.....2.300(12)</p> <p>Se4.....117.5(6)</p> <p>Se4.....105.5(5)</p> <p>Se5.....120.5(7)</p> <p>Cu1.....102.4(7)</p> <p>Cu1.....62.1(4)</p> <p>Cu4.....80.9(5)</p> <p>Se4.....2.430(14)</p> <p>Se4.....86.8(6)</p> <p>Se5.....114.8(4)</p> <p>Cu1.....88.4(4)</p> <p>Cu1.....61.2(4)</p> <p>Cu4.....145.7(11)</p> <p>Se4.....2.76(2)</p> <p>Se4.....86.8(6)</p> <p>Se5.....103.7(6)</p> <p>Cu1.....150.6(5)</p> <p>Cu1.....125.0(7)</p> <p>Cu4.....59.5(6)</p> <p>Se5.....2.373(14)</p> <p>Cu1.....52.9(3)</p> <p>Cu1.....129.5(8)</p> <p>Cu4.....71.4(5)</p> <p>Cu1.....2.872(18)</p> <p>Cu1.....76.7(5)</p> <p>Cu4.....117.2(8)</p> <p>Cu1.....2.348(16)</p> <p>Cu1.....76.7(5)</p> <p>Cu4.....142.9(6)</p> <p>Cu4.....1.746(16)</p> <p>*****</p> <p>* atom Cu5'</p> <p>*****</p> <p>Se3.....2.36(2)</p> <p>Se6.....126.0(9)</p> <p>Se6.....120.6(6)</p> <p>Cu5.....87(3)</p> <p>Se6.....2.407(14)</p> <p>Se6.....110.3(8)</p> <p>Cu5.....120(3)</p> | <p>Se6.....2.41(2)</p> <p>Se6.....110.3(8)</p> <p>Cu5.....79(3)</p> <p>Cu5.....0.52(3)</p> |
|---|--|

9.9 Differenzfourieranalyse von Cu₃As_{0.5}Sb_{0.5}Se₃

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3As05Sb05Se3
The following lines were read as a control data :
=>maptype 6 snlrx 25<=
=>end<=
*****
* Structure data *
*****
Cell parameters : 24.1498 10.5803 6.8169 90.000 90.000 90.000 Volume : 1741.8
Reciprocal parameters : 0.041408 0.094515 0.146694 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.000574
Centrosymmetric space group : Pnma
List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000
Symmetry operators :
x y z
1/2+x y 1/2-z
1/2-x 1/2+y 1/2+z
-x 1/2+y -z
f f' atomic scattering coefficients
As -0.093 2.226 16.672300 2.634500 6.070100 0.264700 3.431300 12.947900 4.277900 47.797199 2.531000
Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
Sb 0.050 2.006 19.641800 5.303400 19.045500 0.460700 5.037100 27.907400 2.682700 75.282501 4.590900
Se -0.587 1.546 17.000601 2.409800 5.819600 0.272600 3.973100 15.237200 4.354300 43.816299 2.840900

Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier
No weighting of reflections will be applied
Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation
Limits of sin(theta)/lambda for acceptance are : 0.000000 25.000000
Scope of the map :
x1 from -0.0103 to 1.0103 step 0.0103
x2 from 0.2262 to 0.7738 step 0.0238
x3 from -0.0357 to 0.2857 step 0.0357
Orientation : 123
Maximal density : 8.92, minimal density : -3.16
Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 10

```

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3As05Sb05Se3
The list of positive peaks written to the m40 file
x y z rho rel x y z rho rel
1. 0.357547 0.250000 0.159046 9.14 1023 6. 0.232832 0.250000 0.064215 4.72 528
2. 0.113622 0.556861 0.169827 8.58 961 =Se5 7. 0.682804 0.250000 0.135231 4.62 517 =Se3
3. 0.000149 0.250000 0.114229 6.54 732 8. 0.910052 0.750000 0.139466 4.22 472 =Sb1
4. 0.449383 0.579574 0.168773 6.34 710 =Se4 9. 0.248304 0.750000 0.119071 4.21 471 =Sb3
5. 0.781041 0.573944 0.168144 6.24 699 =Se6 10. 0.578579 0.750000 0.131144 3.63 406 =Sb2

Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 10
The list of negative peaks written to the m40 file
x y z rho rel x y z rho rel
1. 0.822630 0.250000 0.055717 -3.21 -359 6. 0.172843 0.462270 0.198750 -1.89 -212
2. 0.857024 0.276846 0.114818 -2.67 -299 7. 0.979245 0.409048 0.066413 -1.82 -204
3. 0.135847 0.750000 0.039909 -2.11 -236 8. 0.958742 0.419773 -0.011965 -1.80 -202
4. 0.298118 0.250000 0.090203 -1.99 -223 9. 0.418080 0.250000 0.036130 -1.72 -193
5. 0.782566 0.250001 0.137185 -1.91 -214 10. 0.849512 0.750000 0.156177 -1.71 -191

```

9.10 Verfeinerung von RT-Cu₃BiS₃

```

Refinement program                                     page = 1
structure : Cu3BiS3 RT Standardaufstellung.           18:17:49 05-02-05
               Cu3BiS3 RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit
The following lines were read as a control data.
=>cycles 999 fofc 1 fsquare 1 lext 1 callfour 1 unstab 3 snlmx 25<=
=>## begin restric block ##<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfix block ##<=
=>## end distfix block ##<=
=>## begin anglefix block ##<=
=>## end anglefix block ##<=
=>## begin torsfix block ##<=
=>## end torsfix block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 999 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F**2
Weight 1/sig(Io)**2 coefficient of instability : 0.03
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with I<3sig(I) will be classified as unobserved - flag *
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Isotropic correction
Extinction type I
Gaussian distribution
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

*****
* Radiation *
*****

Radiation type : X-ray tube
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, I(KAlpha2)/I(KAlpha1) : 0.499
Monochromator - perpendicular setting, glancing angle : 0.00

```

```

Refinement program                                     page = 2
structure : Cu3BiS3 RT Standardaufstellung.           18:17:49 05-02-05
               Cu3BiS3 RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters   : 7.7013 10.4144 6.7196 90.000 90.000 90.000 Volume : 538.9
Reciprocal parameters : 0.129848 0.096021 0.148818 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001855

Non-centrosymmetric space group : P212121

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
  x   y   z
1/2-x -y 1/2+z
1/2+x 1/2-y -z
-x 1/2+y 1/2-z

  f'   f''      atomic scattering coefficients
Bi  -4.108 10.257 33.368900 0.704000 12.951000 2.923800 16.587700 8.793700 6.469200 48.009300 13.578200
Cu   0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
S    0.125 0.123 6.905300 1.467900 5.203400 22.215099 1.437900 0.253600 1.586300 56.172001 0.866900

F(000) = 872.

Crystal is supposed to be a twin composed from 2 twin fractions
The twinning matrices are :
|-1.000 0.000 0.000|
| 0.000 -1.000 0.000|
| 0.000 0.000 -1.000|

Reflections are supposed to be overlapped if difference h1-h2 is smaller then 0.10 deg

*****
* User defined constraints/restraints *
*****

None

```

Refinement program
 structure : Cu₃BiS₃ RT-Standardstellung,
 Cu₃BiS₃ RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit

page = 3
 18: 17: 49 05-02-05

 * User defined keep commands *

None

Refinement program
 structure : Cu₃BiS₃ RT-Standardstellung,
 Cu₃BiS₃ RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit

page = 4
 18: 17: 49 05-02-05

 * Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFq) | nref | sinthl | ext | sc | tw |
|----|---|---|----------|----------|-----|-----|----------|---------|----------|-------|----------|-------|----|----|
| 0 | 2 | 0 | 442.0515 | 375.2438 | --- | --- | 66.8076 | 14.5806 | 4.2357 | 16 # | 0.096021 | 0.954 | 1 | 1 |
| 0 | 4 | 0 | 711.6122 | 618.7195 | --- | --- | 92.8927 | 21.7181 | 3.9980 | 36 # | 0.192042 | 0.938 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 1 | 481.1219 | 542.0729 | --- | --- | -60.9510 | 14.4831 | -4.4750 | 112 # | 0.333039 | 0.974 | 1 | 1 |
| 6 | 0 | 1 | 448.1493 | 495.4065 | --- | --- | -47.2572 | 13.4874 | -3.6885 | 113 # | 0.396588 | 0.983 | 1 | 1 |
| -5 | 1 | 1 | 150.2581 | 165.7514 | --- | --- | -15.4933 | 5.0682 | -3.2146 | 123 # | 0.336482 | 0.998 | 1 | 1 |
| 0 | 1 | 1 | 289.9893 | 257.5351 | --- | --- | 32.4542 | 8.9519 | 3.4225 | 128 # | 0.088554 | 0.977 | 1 | 1 |
| 10 | 1 | 1 | 196.7671 | 176.8113 | --- | --- | 19.9558 | 6.2026 | 3.0542 | 138 # | 0.655252 | 0.999 | 1 | 1 |
| -5 | 2 | 1 | 316.6291 | 344.8247 | --- | --- | -28.1956 | 9.5783 | -3.0748 | 143 # | 0.346605 | 0.990 | 1 | 1 |
| -4 | 2 | 1 | 570.4803 | 640.3972 | --- | --- | -69.9169 | 17.1568 | -4.3249 | 144 # | 0.286704 | 0.957 | 1 | 1 |
| 4 | 2 | 1 | 585.5684 | 636.6957 | --- | --- | -51.1273 | 17.6142 | -3.0293 | 152 # | 0.286704 | 0.959 | 1 | 1 |
| 8 | 7 | 1 | 176.8502 | 158.3860 | --- | --- | 18.4642 | 5.5524 | 3.1518 | 250 # | 0.623098 | 0.999 | 1 | 1 |
| -7 | 9 | 1 | 181.3957 | 163.4210 | --- | --- | 17.9747 | 5.6935 | 3.0006 | 268 # | 0.631493 | 0.999 | 1 | 1 |
| 7 | 9 | 1 | 184.0739 | 163.7952 | --- | --- | 20.2787 | 5.8293 | 3.2872 | 282 # | 0.631493 | 0.999 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 2 | 230.0424 | 251.8636 | --- | --- | -21.8212 | 7.1254 | -3.2077 | 325 # | 0.357107 | 0.995 | 1 | 1 |
| -5 | 1 | 2 | 498.7148 | 549.8436 | --- | --- | -51.1288 | 14.9993 | -3.5835 | 334 # | 0.360320 | 0.977 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | 2 | 500.4776 | 557.6628 | --- | --- | -57.1852 | 15.0513 | -4.0164 | 344 # | 0.360320 | 0.974 | 1 | 1 |
| -2 | 3 | 2 | 333.1303 | 299.0007 | --- | --- | 34.1296 | 10.1443 | 3.1921 | 375 # | 0.244443 | 0.989 | 1 | 1 |
| -1 | 3 | 2 | 225.9219 | 201.6212 | --- | --- | 24.3007 | 7.0350 | 3.2685 | 376 # | 0.217042 | 0.994 | 1 | 1 |
| 5 | 3 | 2 | 419.5867 | 472.0641 | --- | --- | -52.4774 | 12.6335 | -4.4136 | 382 # | 0.385059 | 0.984 | 1 | 1 |
| 0 | 6 | 2 | 82.3911 | 67.3759 | --- | --- | 15.0152 | 4.3793 | 3.1163 | 433 # | 0.324233 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 0 | 3 | 102.6854 | 77.5613 | --- | --- | 25.1242 | 4.3430 | 5.0773 | 527 # | 0.232477 | 0.999 | 1 | 1 |
| 6 | 0 | 3 | 255.1917 | 282.1151 | --- | --- | -26.9234 | 7.7563 | -3.6543 | 532 # | 0.448972 | 0.995 | 1 | 1 |
| 7 | 0 | 3 | 141.6432 | 155.6034 | --- | --- | -13.9602 | 4.6033 | -3.1821 | 533 # | 0.506332 | 0.999 | 1 | 1 |
| 7 | 1 | 3 | 124.7437 | 137.9130 | --- | --- | -13.1693 | 4.1701 | -3.3247 | 552 # | 0.508603 | 0.999 | 1 | 1 |
| -7 | 6 | 3 | 148.5052 | 132.4144 | --- | --- | 16.0908 | 5.0214 | 3.0309 | 630 # | 0.582540 | 0.999 | 1 | 1 |

Refinement program
 structure : Cu₃BiS₃ RT-Standardstellung,
 Cu₃BiS₃ RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit
 18: 17: 49 05-02-05 page = 5

Statistics as a function of sin(th)/lambda and structure factors
 sin(th)/lambda

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | limits | 0.330040 | 0.412059 | 0.470966 | 0.519236 | 0.558216 | 0.593929 | 0.625553 | 0.659018 |
| | number + | 97 | 93 | 70 | 63 | 94 | 80 | 85 | 80 |
| | - | 50 | 55 | 77 | 85 | 53 | 68 | 61 | 69 |
| | toget her | 147 | 148 | 147 | 148 | 147 | 148 | 146 | 149 |
| | av. vdfq | 2.5602 | 2.0877 | 1.1614 | 1.1800 | 0.7764 | 0.9966 | 1.0082 | 1.2720 |
| | numerator + | 1672.8 | 616.5 | 355.0 | 272.4 | 457.4 | 432.2 | 447.7 | 439.1 |
| | - | 636.0 | -835.2 | -648.2 | -505.7 | -183.1 | -240.6 | -196.3 | -312.2 |
| | toget her | 2308.8 | 1451.7 | 1003.2 | 778.1 | 640.5 | 672.8 | 644.1 | 751.2 |
| | denominator | 57362.7 | 36006.2 | 35517.8 | 27806.2 | 24752.4 | 22313.2 | 18656.7 | 19451.2 |
| | R factor | 4.02 | 4.03 | 2.82 | 2.80 | 2.59 | 3.02 | 3.45 | 3.86 |
| struct. factors | limits | 72.6 | 104.9 | 135.1 | 163.7 | 203.8 | 260.6 | 363.8 | 1000.0 |
| | number + | 80 | 87 | 89 | 81 | 72 | 84 | 80 | 89 |
| | - | 67 | 61 | 58 | 67 | 75 | 64 | 67 | 59 |
| | toget her | 147 | 148 | 147 | 148 | 147 | 148 | 147 | 148 |
| | av. vdfq | 0.8440 | 1.0479 | 1.0345 | 1.3266 | 1.3138 | 1.5342 | 1.4846 | 2.4530 |
| | numerator + | 401.3 | 330.6 | 328.8 | 373.8 | 438.3 | 582.2 | 694.9 | 1543.3 |
| | - | -187.7 | -180.0 | -205.0 | -323.6 | -363.3 | -436.3 | -634.0 | -1227.3 |
| | toget her | 589.0 | 510.6 | 533.8 | 697.4 | 801.7 | 1018.5 | 1328.9 | 2770.6 |
| | denominator | 8517.5 | 13110.8 | 17744.5 | 22037.4 | 26898.9 | 33974.4 | 44506.7 | 75076.3 |
| | R factor | 6.92 | 3.89 | 3.01 | 3.16 | 2.98 | 3.00 | 2.99 | 3.69 |
| | final check | | | | | | | | |
| | number + | | | | 662 | | 662 | | |
| | - | | | | 518 | | 518 | | |
| | toget her | | | | 1180 | | 1180 | | |
| | numerator + | | | | 4693.2 | | 4693.2 | | |
| | - | | | | -3557.2 | | -3557.2 | | |
| | toget her | | | | 8250.5 | | 8250.5 | | |
| | denominator | | | | 241866.5 | | 241866.5 | | |
| | R factor | | | | 3.41 | | 3.41 | | |
| | sin(th)/lambda | | | | | | | | |
| | structure factors | | | | | | | | |
| | number + | | | | 662 | | 662 | | |
| | - | | | | 518 | | 518 | | |
| | toget her | | | | 1180 | | 1180 | | |
| | numerator + | | | | 4693.2 | | 4693.2 | | |
| | - | | | | -3557.2 | | -3557.2 | | |
| | toget her | | | | 8250.5 | | 8250.5 | | |
| | denominator | | | | 241866.5 | | 241866.5 | | |
| | R factor | | | | 3.41 | | 3.41 | | |

 * R-factors overview *

| Cycle | Robs | Rwobs | Rall | Rwll | nobs | nall | np | nall/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av ch/su | max ch/su |
|-------|------|-------|------|------|------|------|----|---------|-------|--------|--------|--------|----------|----------------------|
| 0 | 3.41 | 8.31 | 3.64 | 8.42 | 1180 | 1280 | 66 | 19.3 | 0 | 1.0000 | 1.18 | 1.21 | 0.0008 | -0.0072 for x[Bi 1] |
| 1 | 3.41 | 8.31 | 3.64 | 8.42 | 1180 | 1280 | 66 | 19.3 | 0 | 1.0000 | 1.18 | 1.21 | 0.0008 | -0.0072 for x[Bi 1] |

Refinement program
 structure : Cu₃BiS₃ RT-Standardstellung,
 Cu₃BiS₃ RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit
 18: 17: 49 05-02-05 page = 6

 * Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M00 file

| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | ch/su | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|
| 0 | 10.80429* | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 | | | | | | |
| 1 | 10.80429 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | | | | | | | |
| su | 0.08425 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | | | | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| | twvol1 | twvol2 | ch/su | | | | | | | | | |
| 0 | 0.389626 | 0.610374* | 0.00 | | | | | | | | | |
| 1 | 0.389626 | 0.610374 | | | | | | | | | | |
| su | 0.015444 | 0.015444 | | | | | | | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| | giso | ch/su | | | | | | | | | | |
| 0 | 0.060215* | 0.00 | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.060215 | | | | | | | | | | | |
| su | 0.005766 | | | | | | | | | | | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| Bi 1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su |
| 0 | 1.000000 | 0.302779* | 0.244183 | 0.628545 | 0.027212 | 0.020900 | 0.026003 | -0.000756 | -0.001745 | 0.000541 | 0.024705 | -0.01 |
| 1 | 1.000000 | 0.302779 | 0.244183 | 0.628545 | 0.027212 | 0.020900 | 0.026003 | -0.000756 | -0.001745 | 0.000541 | 0.024705 | |
| su | 0.000000 | 0.000045 | 0.000036 | 0.000053 | 0.000222 | 0.000226 | 0.000221 | 0.000169 | 0.000132 | 0.000159 | 0.000129 | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| S1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su |
| 0 | 1.000000 | 0.053967 | 0.253014 | 0.891210* | 0.036561 | 0.019376 | 0.025894 | -0.001318 | 0.004969 | -0.000618 | 0.027277 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.053967 | 0.253014 | 0.891210 | 0.036561 | 0.019376 | 0.025894 | -0.001318 | 0.004969 | -0.000618 | 0.027277 | |
| su | 0.000000 | 0.000352 | 0.000262 | 0.000359 | 0.001177 | 0.001106 | 0.001113 | 0.001111 | 0.000928 | 0.001195 | 0.000654 | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| S2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su |
| 0 | 1.000000 | 0.180637* | 0.063540 | 0.407322 | 0.036031 | 0.021742 | 0.020278 | -0.001519 | 0.000773 | -0.001052 | 0.026017 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.180637 | 0.063540 | 0.407322 | 0.036031 | 0.021742 | 0.020278 | -0.001519 | 0.000773 | -0.001052 | 0.026017 | |
| su | 0.000000 | 0.000449 | 0.000259 | 0.000391 | 0.001415 | 0.001113 | 0.001278 | 0.001114 | 0.001249 | 0.000824 | 0.000736 | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| S3 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su |
| 0 | 1.000000 | 0.178227* | 0.429819 | 0.413295 | 0.029493 | 0.022406 | 0.021496 | -0.001352 | -0.001256 | -0.000001 | 0.024465 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.178227 | 0.429819 | 0.413295 | 0.029493 | 0.022406 | 0.021496 | -0.001352 | -0.001256 | -0.000001 | 0.024465 | |
| su | 0.000000 | 0.000414 | 0.000254 | 0.000385 | 0.001308 | 0.001158 | 0.001281 | 0.001028 | 0.001190 | 0.000838 | 0.000722 | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| Qu1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su |
| 0 | 1.000000 | 0.351274 | 0.401672 | 0.138030* | 0.054356 | 0.043817 | 0.030455 | 0.016862 | 0.000211 | -0.000023 | 0.042876 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.351274 | 0.401672 | 0.138030 | 0.054356 | 0.043817 | 0.030455 | 0.016862 | 0.000211 | -0.000023 | 0.042876 | |
| su | 0.000000 | 0.000278 | 0.000185 | 0.000255 | 0.001014 | 0.000934 | 0.000788 | 0.000751 | 0.000738 | 0.000723 | 0.000529 | |
| ===== | | | | | | | | | | | | |
| Qu2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/ su |
| 0 | 1.000000 | 0.189345 | 0.104641* | 0.077946 | 0.108896 | 0.044755 | 0.028467 | 0.028465 | 0.007991 | 0.007542 | 0.060706 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.189345 | 0.104641 | 0.077946 | 0.108896 | 0.044755 | 0.028467 | 0.028465 | 0.007991 | 0.007542 | 0.060706 | |
| su | 0.000000 | 0.000424 | 0.000212 | 0.000287 | 0.001944 | 0.001004 | 0.000765 | 0.001310 | 0.001094 | 0.000741 | 0.000773 | |

```

Refinement program
structure : Cu3BiS3 RT-Standardstellung,
Cu3BiS3 RT-Messung, Daten abs_korr, Lagen aus lit
18:17:49 page = 7
05-02-05
Cu3
0      1.000000  0.057145  0.464711*  0.974364  0.035758  0.029350  0.047893  0.000006  0.005030  -0.002919  0.037667  0.00
1      1.000000  0.057145  0.464711  0.974364  0.035758  0.029350  0.047893  0.000006  0.005030  -0.002919  0.037667
su     0.000000  0.000227  0.000178  0.000271  0.000832  0.000875  0.000941  0.000625  0.000720  0.000644  0.000510
=====

```

There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle

Program started at 18:17:49 ended at 18:17:50 cpu time : 1.14

9.11 Abstände und Winkel in RT-Cu₃BiS₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃BiS₃ RT Standardaufstellung, page = 1
 Cu₃BiS₃ Rt-Messung standardisierte Struktur 18:17:57 05-02-05
 The following lines were read as a control data :
 =>angles 1<=
 =>end<=

 * Structure data *

 Cell parameters : 7.7013 10.4144 6.7196 90.000 90.000 90.000 Volume : 538.9
 Reciprocal parameters : 0.129848 0.096021 0.148818 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001855
 Non-centrosymmetric space group : P212121
 List of centring vectors :
 0.000000 0.000000 0.000000
 Symmetry operators :
 x y z
 1/2-x -y 1/2+z
 1/2+x 1/2-y -z
 -x 1/2+y 1/2-z
 f f' atomic scattering coefficients
 Bi -4.108 10.257 33.368900 0.704000 12.951000 2.923800 16.587700 8.793700 6.469200 48.009300 13.578200
 Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
 S 0.125 0.123 6.905300 1.467900 5.203400 22.215099 1.437900 0.253600 1.586300 56.172001 0.866900
 Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included
 fractional cartesian
 no atom xf yf zf sigxf sigyf sigzf x y z Uiso
 1 Bi1 ++ 0.302779 0.244183 0.628545 0.000045 0.000036 0.000053 2.3318 2.5430 4.2236 0.0247(0)
 2 S1 ++ 0.053967 0.253014 0.891210 0.000352 0.000262 0.000359 0.4156 2.6350 5.9886 0.0273(0)
 3 S2 ++ 0.180637 0.063540 0.407322 0.000449 0.000259 0.000391 1.3911 0.6617 2.7370 0.0260(0)
 4 S3 ++ 0.178227 0.429819 0.413295 0.000414 0.000254 0.000385 1.3726 4.4763 2.7772 0.0245(0)
 5 Cu1 ++ 0.351274 0.401672 0.138030 0.000278 0.000185 0.000255 2.7053 4.1832 0.9275 0.0429(0)
 6 Cu2 ++ 0.189345 0.104641 0.077946 0.000424 0.000212 0.000287 1.4582 1.0898 0.5238 0.0607(0)
 7 Cu3 ++ 0.057145 0.464711 0.974364 0.000227 0.000178 0.000271 0.4401 4.8397 6.5473 0.0377(0)
 Full coordination of atoms will be printed
 The results will be printed in columns without symmetry codes
 Distances and angles will be calculated

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃BiS₃ RT Standardaufstellung, page = 2
 Cu₃BiS₃ Rt-Messung standardisierte Struktur 18:17:57 05-02-05
 Limits for atom type : Bi from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : S from 0.000 to 3.000

 * atom Bi1 *

 S1.....2.607(3)
 S2.....98.52(9)
 S3.....94.55(9)
 S2.....2.576(3)
 S3.....95.01(9)
 S3.....2.598(3)

 * atom Cu1 *

 S1.....2.252(3)
 S3.....124.29(12)
 S3.....123.42(13)
 Bi1.....2.607(3)
 Cu1.....115.17(11)
 Cu2.....90.73(12)
 Cu3.....101.11(11)
 Cu1.....2.252(3)
 Cu2.....83.02(13)
 Cu3.....136.25(14)
 Cu2.....2.247(4)
 Cu3.....121.63(13)
 Cu3.....2.275(3)

 * atom S2 *

 Bi1.....2.576(3)
 Cu2.....114.64(13)
 Cu2.....96.23(12)
 Cu3.....115.35(12)
 Cu2.....2.255(3)
 Cu2.....127.97(16)
 Cu3.....117.30(16)
 Cu2.....2.321(4)
 Cu2.....127.97(16)
 Cu3.....80.27(13)
 Cu3.....2.246(4)

 * atom S3 *

 Bi1.....2.598(3)
 Cu1.....97.99(12)
 Cu1.....103.65(11)
 Cu3.....86.01(11)
 Cu1.....2.299(3)

 Cu1.....132.47(15)
 Cu3.....72.39(11)
 Cu1.....2.326(3)
 Cu1.....132.47(15)
 Cu3.....67.60(10)
 Cu3.....2.351(4)

 * atom Cu3 *

 S1.....2.275(3)
 S2.....121.49(13)
 S3.....114.79(12)
 Cu1.....82.45(10)
 Cu1.....106.96(10)
 Cu2.....73.89(10)
 S2.....2.246(4)
 S3.....123.67(13)
 Cu1.....132.51(11)
 Cu1.....105.57(11)
 Cu2.....50.97(9)
 S3.....2.351(4)
 Cu1.....55.74(9)
 Cu2.....52.92(9)
 Cu2.....56.65(10)
 Cu3.....100.20(10)
 Cu2.....2.981(4)
 Cu3.....124.06(9)
 Cu3.....100.81(9)
 Cu3.....2.602(3)
 Cu3.....116.33(9)
 Cu3.....2.746(3)
 Cu3.....116.33(9)

 * atom Cu2 *

 S1.....2.247(4)
 S2.....131.66(16)
 S2.....116.32(12)
 Cu1.....48.56(10)
 Cu3.....123.26(13)
 S2.....2.255(3)
 S2.....110.76(14)
 Cu1.....116.59(15)
 Cu3.....95.69(13)
 S2.....2.321(4)

9.12 Differenzfourieranalyse von RT-Cu₃BiS₃

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3BiS3 RT Standardaufstellung,
           Cu3BiS3 Rt-Messung Daten standardisierte Struktur
The following lines were read as a control data :
=>maptype 6 positive 5 negative 5 snlmx 25<=
=>end<=

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters   : 7.7013 10.4144 6.7196 90.000 90.000 90.000 Volume : 538.9
Reciprocal parameters : 0.129848 0.096021 0.148818 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001855

Non-centrosymmetric space group : P212121

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
  x   y   z
1/2-x -y 1/2+z
1/2+x 1/2-y -z
-x 1/2+y 1/2-z

      f'   f''      atomic scattering coefficients
Bi -4.108 10.257 33.368900 0.704000 12.951000 2.923800 16.587700 8.793700 6.469200 48.009300 13.578200
Cu  0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
S   0.125 0.123 6.905300 1.467900 5.203400 22.215099 1.437900 0.253600 1.586300 56.172001 0.866900

Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier
No weighting of reflections will be applied
Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation
Limits of sin(theta)/lambda for acceptance are : 0.000000 25.000000

Scope of the map :
x1 from -0.0323 to 1.0323 step 0.0323
x2 from -0.0238 to 1.0238 step 0.0238
x3 from -0.0357 to 0.2857 step 0.0357

Orientation : 123
Maximal density : 3.23, minimal density : -1.48

Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 5

```

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3BiS3 RT Standardaufstellung,
           Cu3BiS3 Rt-Messung Daten standardisierte Struktur
The list of positive peaks written to the m40 file

      x   y   z   rho rel      x   y   z   rho rel
1. 0.297143 0.759988 0.136288 3.25 1005 4. 0.006629 0.533097 0.000488 1.11 343
2. 0.094870 0.754758 0.118013 2.91 900 5. 0.970389 0.268781 0.160444 1.05 325
3. 0.474785 0.485572 0.246931 1.15 355

Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 5

The list of negative peaks written to the m40 file

      x   y   z   rho rel      x   y   z   rho rel
1. 0.873144 0.258935 0.136628 -1.49 -461 4. 0.776647 0.753318 0.117248 -1.33 -411
2. 0.730746 0.283539 0.143222 -1.38 -427 5. 0.382933 0.077789 0.116547 -1.27 -393
3. 0.290778 0.254854 0.108383 -1.33 -411

```

9.13 Verfeinerung von TT-Cu₃BiS₃

```
Refinement program                               page = 1
structure : Cu3BiS3 TT-Mess, abs korr daten,invertierte Struktur, bi festgehalten 18:26:52 05-02-05
Cu3BiS3 TT-Messung, Daten abs_korr
The following lines were read as a control data :
=>cycles 999 fofc 1 fsquare 1 useunobs 0 callfour 1 unstab 3 snlms 25 siglevel 2<=
=>## begin restric block ##<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfix block ##<=
=>## end distfix block ##<=
=>## begin anglefix block ##<=
=>## end anglefix block ##<=
=>## begin torsfix block ##<=
=>## end torsfix block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 999 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F2
Weight 1/sig(Io)2 coefficient of instability : 0.03
Reflections with I<2sig(I) will be omitted
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

*****
* Radiation *
*****

Radiation type : X-ray tube
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, I(KAlpha2)/I(KAlpha1) : 0.499
Monochromator : perpendicular setting, glancing angle : 0.00

*****
* Structure data *
*****
```

```
Refinement program                               page = 2
structure : Cu3BiS3 TT-Mess, abs korr daten,invertierte Struktur, bi festgehalten 18:26:52 05-02-05
Cu3BiS3 TT-Messung, Daten abs_korr
Cell parameters : 7.7319 10.3002 6.6884 90.000 90.000 90.000 Volume : 532.7
Reciprocal parameters : 0.129334 0.097085 0.149513 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001877

Non-centrosymmetric space group : Pnm21

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
1/2-x -y 1/2+z
x 1/2-y z
1/2-x 1/2+y 1/2+z

f f* atomic scattering coefficients
S 0.125 0.123 6.905300 1.467900 5.203400 22.215099 1.437900 0.253600 1.586300 56.172001 0.866900
Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
Bi -4.108 10.257 33.368900 0.704000 12.951000 2.923800 16.587700 8.793700 6.469200 48.009300 13.578200

F(000) = 872.

Equations induced by symmetry :
y(Bi1)=0.25
U12(Bi1)=0
U23(Bi1)=0
y(Bi2)=0.25
U12(Bi2)=0
U23(Bi2)=0
y(S1)=0.25
U12(S1)=0
U23(S1)=0
y(S2)=0.75
U12(S2)=0
U23(S2)=0

Crystal is supposed to be a twin composed from 2 twin fractions
The twinning matrices are :
|-1.000 0.000 0.000|
| 0.000 -1.000 0.000|
| 0.000 0.000 -1.000|

Reflections are supposed to be overlapped if difference h1-h2 is smaller then 0.10 deg
```

Refinement program
 structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs_korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten
 Cu₃BiS₃ TT-Messung, Daten abs_korr

page = 3
 18: 26: 52 05-02-05

 * User defined constrains/restrains *

None

 * User defined keep commands *

None

Refinement program
 structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs_korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten
 Cu₃BiS₃ TT-Messung, Daten abs_korr

page = 4
 18: 26: 52 05-02-05

 * Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFq) | nref | sinthl | ext | sc | tw |
|---|---|----|----------|----------|-----|-----|----------|---------|----------|--------|----------|-------|----|----|
| 5 | 0 | -5 | 70.1071 | 55.7804 | --- | --- | 14.3266 | 3.7381 | 3.4410 | 108 # | 0.494225 | 1.000 | 1 | 1 |
| 0 | 1 | -3 | 220.8615 | 198.5626 | --- | --- | 22.2989 | 6.7329 | 3.1448 | 264 # | 0.229462 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 0 | -2 | 813.7125 | 720.8523 | --- | --- | 92.8602 | 24.4568 | 3.5803 | 348 # | 0.162898 | 1.000 | 1 | 1 |
| 4 | 0 | -2 | 259.7730 | 284.2632 | --- | --- | -24.4903 | 7.9379 | -3.2307 | 351 # | 0.298770 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | -2 | 527.2547 | 457.6640 | --- | --- | 69.5907 | 15.8528 | 4.1001 | 357 # | 0.169977 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 2 | -2 | 729.6157 | 630.7036 | --- | --- | 98.9121 | 21.9093 | 4.2086 | 367 # | 0.189635 | 1.000 | 1 | 1 |
| 0 | 1 | -1 | 333.8278 | 296.7128 | --- | --- | 37.1150 | 10.1751 | 3.4449 | 456 # | 0.089134 | 1.000 | 1 | 1 |
| 3 | 5 | -1 | 227.4902 | 251.4313 | --- | --- | -23.9411 | 6.9198 | -3.6419 | 496 # | 0.319586 | 1.000 | 1 | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 589.1086 | 642.9811 | --- | --- | -53.8725 | 17.7661 | -3.1710 | 550 # | 0.129334 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 2 | 0 | 96.2538 | 113.9770 | --- | --- | -17.7232 | 5.2528 | -3.6847 | 568 # | 0.116651 | 1.000 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 1 | 473.8681 | 523.6995 | --- | --- | -49.8313 | 14.2626 | -3.6776 | 655 # | 0.331865 | 1.000 | 1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | 159.7257 | 176.6144 | --- | --- | -16.8887 | 5.0466 | -3.5235 | 664 # | 0.273595 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 2 | 509.4011 | 455.0380 | --- | --- | 54.3631 | 15.3156 | 3.3601 | 758 # | 0.169977 | 1.000 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 3 | 720.2055 | 784.0471 | --- | --- | -63.8416 | 21.6278 | -3.0827 | 847 # | 0.393500 | 1.000 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 7 | 329.5679 | 358.9053 | --- | --- | -29.3374 | 9.9404 | -3.0827 | 1101 # | 0.615128 | 1.000 | 1 | 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program
structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten
Cu₃BiS₃ TT-Messung, Daten abs_korr

page = 5
18:26:52 05-02-05

Statistics as a function of sin(th)/lambda
sin(th)/lambda

| | | | | | | | | | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| limits | 0.310274 | 0.391550 | 0.450611 | 0.493089 | 0.537322 | 0.570917 | 0.602513 | 0.635216 | |
| number + | 80 | 72 | 62 | 72 | 73 | 78 | 100 | 72 | |
| - | 59 | 63 | 77 | 66 | 60 | 58 | 45 | 58 | |
| toget her | 139 | 135 | 139 | 138 | 133 | 136 | 145 | 130 | |
| av. wdFq | 2.9765 | 2.0478 | 1.2838 | 0.8683 | 1.1686 | 1.0707 | 1.4683 | 1.3126 | |
| numerator + | 1536.9 | 753.2 | 457.8 | 364.2 | 381.5 | 397.3 | 542.5 | 359.9 | |
| - | -719.0 | -532.4 | -648.4 | -354.0 | -293.5 | -295.0 | -271.5 | -317.7 | |
| toget her | 2255.9 | 1285.6 | 1106.2 | 718.2 | 675.0 | 692.2 | 814.0 | 677.6 | |
| denominator | 48518.5 | 33362.7 | 34198.8 | 28147.9 | 23130.0 | 23556.0 | 22250.1 | 19444.8 | |
| R factor | 4.65 | 3.85 | 3.23 | 2.55 | 2.92 | 2.94 | 3.66 | 3.48 | |

struct. factors

| | | | | | | | | | |
|-------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| limits | 76.6 | 108.0 | 145.1 | 183.5 | 222.3 | 281.4 | 374.7 | 974.5 | unobs |
| number + | 102 | 72 | 65 | 74 | 68 | 79 | 69 | 80 | 0 |
| - | 53 | 62 | 69 | 61 | 66 | 55 | 65 | 55 | 0 |
| toget her | 155 | 134 | 134 | 135 | 134 | 134 | 134 | 135 | 0 |
| av. wdFq | 1.0003 | 1.3137 | 1.4734 | 1.3626 | 1.3223 | 1.6825 | 1.8792 | 2.2676 | 0.0000 |
| numerator + | 430.3 | 258.9 | 290.6 | 346.2 | 426.0 | 562.9 | 834.9 | 1643.4 | 0.0 |
| - | -121.7 | -214.4 | -276.2 | -307.0 | -351.9 | -504.1 | -671.9 | -984.4 | 0.0 |
| toget her | 552.0 | 473.3 | 566.8 | 653.2 | 777.9 | 1067.0 | 1506.9 | 2627.8 | 0.0 |
| denominator | 8310.1 | 12573.5 | 17232.2 | 22116.1 | 27035.1 | 33668.8 | 42932.1 | 68741.0 | 0.0 |
| R factor | 6.64 | 3.76 | 3.29 | 2.95 | 2.88 | 3.17 | 3.51 | 3.82 | 0.00 |

| | | | | |
|-------------|-------------|----------|-------------------|----------|
| final check | number + | 609 | structure factors | 609 |
| | - | 486 | | 486 |
| | toget her | 1095 | | 1095 |
| | numerator + | 4793.2 | | 4793.2 |
| | - | -3431.6 | | -3431.6 |
| | toget her | 8224.8 | | 8224.8 |
| | denominator | 232608.9 | | 232608.9 |
| | R factor | 3.54 | | 3.54 |

* R-factors overview *

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|------|------|------|------|----|---------|-------|--------|--------|--------|----------|---------------------|
| Cycle | Robs | Rwobs | Rall | Rwll | nobs | nall | np | nall/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av ch/su | max ch/su |
| 0 | 3.54 | 8.31 | 3.54 | 8.31 | 1095 | 1095 | 70 | 15.6 | 0 | 1.0000 | 1.28 | 1.28 | 0.0005 | 0.0030 for z[Bi 2] |
| 1 | 3.54 | 8.31 | 3.54 | 8.31 | 1095 | 1095 | 70 | 15.6 | 0 | 1.0000 | 1.28 | 1.28 | 0.0005 | 0.0030 for z[Bi 2] |

Refinement program
structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten
Cu₃BiS₃ TT-Messung, Daten abs_korr

page = 6
18:26:52 05-02-05

* Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M00 file

| | | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|
| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | ch/su | |
| 0 | 6.925797 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| 1 | 6.925794 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | |
| su | 0.043986 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | |

| | | | | |
|----|----------|----------|-------|--|
| | twvol1 | twvol2 | ch/su | |
| 0 | 0.400433 | 0.599567 | 0.00 | |
| 1 | 0.400433 | 0.599567 | | |
| su | 0.013086 | 0.013086 | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| Bi 1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.305956 | 0.250000 | 0.630291 | 0.018103 | 0.007916 | 0.015017 | 0.000000 | -0.001983 | 0.000000 | 0.013679 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.305956 | 0.250000 | 0.630291 | 0.018103 | 0.007916 | 0.015017 | 0.000000 | -0.001983 | 0.000000 | 0.013679 | |
| su | 0.000000 | 0.000072 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000349 | 0.000355 | 0.000354 | 0.000000 | 0.000226 | 0.000000 | 0.000204 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| Bi 2 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.801511 | 0.250000 | -0.572869 | 0.017403 | 0.006353 | 0.014585 | 0.000000 | 0.000593 | 0.000000 | 0.012780 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.801511 | 0.250000 | -0.572869 | 0.017403 | 0.006353 | 0.014585 | 0.000000 | 0.000593 | 0.000000 | 0.012781 | |
| su | 0.000000 | 0.000063 | 0.000000 | 0.000131 | 0.000323 | 0.000343 | 0.000340 | 0.000000 | 0.000247 | 0.000000 | 0.000194 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| S1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | 0.067845 | 0.250000 | 0.921809 | 0.019399 | 0.007976 | 0.010660 | 0.000000 | -0.000257 | 0.000000 | 0.012678 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | 0.067845 | 0.250000 | 0.921809 | 0.019399 | 0.007976 | 0.010660 | 0.000000 | -0.000257 | 0.000000 | 0.012678 | |
| su | 0.000000 | 0.000436 | 0.000000 | 0.000713 | 0.001620 | 0.001623 | 0.001594 | 0.000000 | 0.001648 | 0.000000 | 0.000931 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| S2 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 0.500000 | -0.011963 | 0.750000 | 0.730700 | 0.019358 | 0.006107 | 0.013988 | 0.000000 | -0.000723 | 0.000000 | 0.013151 | 0.00 |
| 1 | 0.500000 | -0.011963 | 0.750000 | 0.730700 | 0.019358 | 0.006107 | 0.013988 | 0.000000 | -0.000723 | 0.000000 | 0.013151 | |
| su | 0.000000 | 0.000503 | 0.000000 | 0.000655 | 0.001835 | 0.001872 | 0.001784 | 0.000000 | 0.001482 | 0.000000 | 0.001057 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-------|
| S3 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 1.000000 | 0.157508 | 0.061846 | 0.446719 | 0.018748 | 0.008230 | 0.012049 | -0.001241 | 0.000512 | -0.001043 | 0.013009 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.157508 | 0.061846 | 0.446719 | 0.018748 | 0.008230 | 0.012049 | -0.001241 | 0.000512 | -0.001043 | 0.013009 | |
| su | 0.000000 | 0.000380 | 0.000251 | 0.000553 | 0.001067 | 0.001317 | 0.001305 | 0.000908 | 0.001110 | 0.001218 | 0.000713 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-------|
| S4 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 1.000000 | 0.689071 | 0.071676 | 0.670520 | 0.020542 | 0.004880 | 0.014404 | -0.000892 | -0.000440 | -0.001380 | 0.013275 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.689071 | 0.071676 | 0.670520 | 0.020542 | 0.004880 | 0.014404 | -0.000892 | -0.000440 | -0.001380 | 0.013275 | |
| su | 0.000000 | 0.000341 | 0.000303 | 0.000462 | 0.001430 | 0.001361 | 0.001791 | 0.000883 | 0.000919 | 0.001076 | 0.000888 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-------|
| Cu1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
| 0 | 1.000000 | 0.563403 | 0.446554 | 0.091885 | 0.021674 | 0.010486 | 0.022583 | -0.001039 | -0.001662 | 0.002960 | 0.018248 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.563403 | 0.446554 | 0.091885 | 0.021674 | 0.010486 | 0.022583 | -0.001039 | -0.001662 | 0.002960 | 0.018248 | |
| su | 0.000000 | 0.000196 | 0.000143 | 0.000277 | 0.000646 | 0.000669 | 0.000773 | 0.000501 | 0.000592 | 0.000572 | 0.000403 | |

```

Refinement program
structure : Cu3BiS3 TT-Mess, abs_korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten
Cu3BiS3 TT-Messung, Daten abs_korr
18:26:52 page = 7
05-02-05

Cu2      ai      x      y      z      U11      U22      U33      U12      U13      U23      U so      ch/ su
0      1.000000  0.200663  0.099045*  0.118026  0.034942  0.017547  0.013463  0.007326  0.000685  0.001733  0.021984  0.00
1      1.000000  0.200663  0.099045  0.118026  0.034942  0.017547  0.013463  0.007326  0.000685  0.001733  0.021984
su      0.000000  0.000181  0.000178  0.000312  0.000908  0.000873  0.000753  0.000558  0.000607  0.000735  0.000489

=====
Cu3      ai      x      y      z      U11      U22      U33      U12      U13      U23      U so      ch/ su
0      1.000000 -0.122730  0.416304*  0.941880  0.023827  0.013063  0.016187  0.002769  0.000722 -0.001003  0.017692  0.00
1      1.000000 -0.122730  0.416304  0.941880  0.023827  0.013063  0.016187  0.002769  0.000722 -0.001003  0.017692
su      0.000000  0.000179  0.000132  0.000299  0.000737  0.000657  0.000637  0.000480  0.000567  0.000702  0.000392
=====

```

There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle

Program started at 18:26:53 ended at 18:26:54 cpu time : 1.15

9.14 Abstände und Winkel in TT-Cu₃BiS₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs korrt daten,invertierte Struktur, bi festgehalten
 Cu₃BiS₃-TT
 The following lines were read as a control data :
 =>round 1 angles 1 lstype 1<=
 =>end<=

 * Structure data *

 Cell parameters : 7.7319 10.3002 6.6884 90.000 90.000 90.000 Volume : 532.7
 Reciprocal parameters : 0.129334 0.097085 0.149513 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001877
 Non-centrosymmetric space group : Pnm21
 List of centring vectors :
 0.000000 0.000000 0.000000
 Symmetry operators :
 x y z
 1/2-x -y 1/2+z
 x 1/2-y z
 1/2-x 1/2+y 1/2+z
 f f' atomic scattering coefficients
 S 0.125 0.123 6.905300 1.467900 5.203400 22.215099 1.437900 0.253600 1.586300 56.172001 0.866900
 Cu 0.320 1.265 13.338000 3.582800 7.167600 0.247000 5.615800 11.396600 1.673500 64.812599 1.191000
 Bi -4.108 10.257 33.368900 0.704000 12.951000 2.923800 16.587700 8.793700 6.469200 48.009300 13.578200
 Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included
 no atom xf yf zf sigxf sigyf sigzf x y z Uiso
 1 Bi1 ++ 0.305960 0.250000 0.630291 0.000070 0.000000 0.000000 2.3657 2.5751 4.2156 0.0137(0)
 2 Bi2 ++ 0.801510 0.250000 -0.572900 0.000060 0.000000 0.000100 6.1972 2.5751 -3.8318 0.0128(0)
 3 S1 ++ 0.067800 0.250000 0.921800 0.000400 0.000000 0.000700 0.5242 2.5751 6.1654 0.0127(0)
 4 S2 ++ -0.012000 0.750000 0.730700 0.000500 0.000000 0.000700 -0.0928 7.7252 4.8872 0.0132(0)
 5 S3 ++ 0.157500 0.061800 0.446700 0.000400 0.000300 0.000600 1.2178 0.6366 2.9877 0.0130(0)
 6 S4 ++ 0.689100 0.071700 0.670500 0.000300 0.000300 0.000500 5.3281 0.7385 4.4846 0.0133(0)
 7 Cu1 ++ 0.563400 0.446600 0.091900 0.000200 0.000100 0.000300 4.3562 4.6001 0.6147 0.0182(0)
 8 Cu2 ++ 0.200700 0.099000 0.118000 0.000200 0.000200 0.000300 1.5518 1.0197 0.7892 0.0220(0)
 9 Cu3 ++ -0.122700 0.416300 0.941900 0.000200 0.000100 0.000300 -0.9487 4.2880 6.2998 0.0177(0)
 Full coordination of atoms will be printed
 The results will be printed in one column with symmetry codes
 Distances and angles will be calculated

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs korrt daten,invertierte Struktur, bi festgehalten
 Cu₃BiS₃-TT
 Limits for atom type : S from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Bi from 0.000 to 3.000
 Distances and angles concerning atom Bi1
 Bi1-S1 2.682(4) 2nd: S1 x,y,z
 S1-Bi1-S3 92.34(10) 3rd: S3 x,y,z
 S1-Bi1-S3 92.34(10) 3rd: S3#s3 x,1/2-y,z
 Bi1-S3 2.566(3) 2nd: S3 x,y,z
 S3-Bi1-S3 98.14(11) 3rd: S3#s3 x,1/2-y,z
 Bi1-S3 2.566(3) 2nd: S3#s3 x,1/2-y,z
 S3-Bi1-S3 98.14(11) 3rd: S3 x,y,z
 Distances and angles concerning atom Bi2
 Bi2-S2 2.595(4) 2nd: S2#s2t0,1,-2 1/2-x,1-y,-3/2+z
 S2-Bi2-S4 91.64(9) 3rd: S4#t0,0,-1 x,y,-1+z
 S2-Bi2-S4 91.64(9) 3rd: S4#s3t0,0,-1 x,1/2-y,-1+z
 Bi2-S4 2.604(3) 2nd: S4#t0,0,-1 x,y,-1+z
 S4-Bi2-S4 89.72(10) 3rd: S4#s3t0,0,-1 x,1/2-y,-1+z
 Bi2-S4 2.604(3) 2nd: S4#s3t0,0,-1 x,1/2-y,-1+z
 S4-Bi2-S4 89.72(10) 3rd: S4#t0,0,-1 x,y,-1+z
 Distances and angles concerning atom S1
 S1-Bi1 2.682(4) 2nd: Bi1 x,y,z
 Bi1-S1-Cu2 96.26(11) 3rd: Cu2#t0,0,1 x,y,1+z
 Bi1-S1-Cu2 96.26(11) 3rd: Cu2#s3t0,0,1 x,1/2-y,1+z
 Bi1-S1-Cu3 119.35(14) 3rd: Cu3 x,y,z
 Bi1-S1-Cu3 119.35(14) 3rd: Cu3#s3 x,1/2-y,z
 S1-Cu2 2.280(4) 2nd: Cu2#t0,0,1 x,y,1+z
 Cu2-S1-Cu2 86.04(16) 3rd: Cu2#s3t0,0,1 x,1/2-y,1+z
 Cu2-S1-Cu3 140.9(2) 3rd: Cu3 x,y,z
 Cu2-S1-Cu3 75.09(8) 3rd: Cu3#s3 x,1/2-y,z
 S1-Cu2 2.280(4) 2nd: Cu2#s3t0,0,1 x,1/2-y,1+z
 Cu2-S1-Cu2 86.04(16) 3rd: Cu2#t0,0,1 x,y,1+z
 Cu2-S1-Cu3 75.09(8) 3rd: Cu3 x,y,z
 Cu2-S1-Cu3 140.9(2) 3rd: Cu3#s3 x,1/2-y,z
 S1-Cu3 2.263(2) 2nd: Cu3 x,y,z
 Cu3-S1-Cu3 98.38(13) 3rd: Cu3#s3 x,1/2-y,z
 S1-Cu3 2.263(2) 2nd: Cu3#s3 x,1/2-y,z
 Cu3-S1-Cu3 98.38(13) 3rd: Cu3 x,y,z
 Distances and angles concerning atom S2
 S2-Bi2 2.595(4) 2nd: Bi2#s2t0,1,1 1/2-x,1-y,3/2+z
 Bi2-S2-Cu1 93.22(11) 3rd: Cu1#s2t0,1,0 1/2-x,1-y,1/2+z
 Bi2-S2-Cu1 93.22(11) 3rd: Cu1#s4 1/2-x,1/2+y,1/2+z
 Bi2-S2-Cu2 146.03(9) 3rd: Cu2#s2t0,1,0 1/2-x,1-y,1/2+z
 Bi2-S2-Cu2 146.03(9) 3rd: Cu2#s4 1/2-x,1/2+y,1/2+z

| | | | | | |
|---|------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes structure : Cu ₃ Bi S3 TT-Mess, abs korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten | | | | | page = 3 18: 27: 21 05-02-05 |
| Cu ₃ BiS3-TT | | | | | |
| S2- Cu1 | 2. 263(2) | 127. 0(2) | 2nd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S2- Cu1 | | 120. 53(17) | 3rd: Cu1#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S2- Cu2 | | 64. 44(9) | 3rd: Cu2#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S2- Cu2 | | | 3rd: Cu2#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| S2- Cu1 | 2. 263(2) | 127. 0(2) | 2nd: Cu1#s4 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S2- Cu1 | | 120. 53(17) | 3rd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S2- Cu2 | | 64. 44(9) | 3rd: Cu2#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S2- Cu2 | | | 3rd: Cu2#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| S2- Cu2 | 2. 963(4) | 63. 32(10) | 2nd: Cu2#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu2- S2- Cu2 | | | 3rd: Cu2#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| S2- Cu2 | 2. 963(4) | 63. 32(10) | 2nd: Cu2#s4 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu2- S2- Cu2 | | | 3rd: Cu2#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom S3 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| S3-Bi1 | 2. 566(3) | 2nd: Bi1 | x,y,z | | |
| Bi 1- S3- Cu1 | | 121. 40(17) | 3rd: Cu1#s4t 0, - 1, 0 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| Bi1-S3-Cu2 | 105.77(13) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| Bi 1- S3- Cu2 | | 95. 32(14) | 3rd: Cu2#s2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| S3- Cu1 | 2. 295(4) | 3rd: Cu2 | 2nd: Cu1#s4t 0, - 1, 0 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| Cu1-S3-Cu2 | 127.60(17) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| Cu1- S3- Cu2 | | 76. 76(12) | 3rd: Cu2#s2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| S3-Cu2 | 2. 256(4) | 2nd: Cu2 | x,y,z | | |
| Cu2- S3- Cu2 | | 122. 59(16) | 3rd: Cu2#s2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| S3- Cu2 | 2. 293(4) | 2nd: Cu2 | 2nd: Cu2#s2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| Cu2-S3-Cu2 | 122.59(16) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom S4 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| S4-Bi2 | 2. 604(3) | 2nd: Bi2#t0, 0, 1 | x,y,1+z | | |
| Bi 2- S4- Cu1 | | 137. 99(12) | 3rd: Cu1#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Bi 2- S4- Cu1 | | 88. 58(10) | 3rd: Cu1#s4t 1, - 1, 0 | 3/ 2- x, - 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| Bi 2- S4- Cu3 | | 103. 96(10) | 3rd: Cu3#s3t 1, 0, 0 | 1+x, 1/ 2- y, z | |
| Bi 2- S4- Cu3 | | 98. 72(13) | 3rd: Cu3#s4t 0, - 1, - 1 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S4- Cu1 | 2. 987(4) | 2nd: Cu1#s3t 0, 0, 1 | 2nd: Cu1#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu1- S4- Cu1 | | 116. 00(13) | 3rd: Cu1#s4t 1, - 1, 0 | 3/ 2- x, - 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S4- Cu3 | | 58. 09(9) | 3rd: Cu3#s3t 1, 0, 0 | 1+x, 1/ 2- y, z | |
| Cu1- S4- Cu3 | | 121. 12(12) | 3rd: Cu3#s4t 0, - 1, - 1 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S4- Cu1 | 2. 366(3) | 2nd: Cu1#s4t 1, - 1, 0 | 2nd: Cu1#s4t 1, - 1, 0 | 3/ 2- x, - 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| Cu1- S4- Cu1 | | 116. 00(13) | 3rd: Cu1#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu1- S4- Cu3 | | 72. 35(9) | 3rd: Cu3#s3t 1, 0, 0 | 1+x, 1/ 2- y, z | |
| Cu1- S4- Cu3 | | 69. 49(10) | 3rd: Cu3#s4t 0, - 1, - 1 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S4- Cu3 | 2. 330(4) | 2nd: Cu3#s3t 1, 0, 0 | 2nd: Cu3#s3t 1, 0, 0 | 1+x, 1/ 2- y, z | |
| Cu3- S4- Cu3 | | 134. 65(14) | 3rd: Cu3#s4t 0, - 1, - 1 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S4- Cu3 | 2. 272(4) | 2nd: Cu3#s4t 0, - 1, - 1 | 2nd: Cu3#s4t 0, - 1, - 1 | 1/ 2- x, - 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| Cu3- S4- Cu3 | | 134. 65(14) | 3rd: Cu3#s3t 1, 0, 0 | 1+x, 1/ 2- y, z | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu1 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu1- S2 | 2. 263(2) | 2nd: S2#s2t 0, 1, - 1 | | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| S2- Cu1- S3 | | 120. 37(14) | 3rd: S3#s4t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S2- Cu1- S4 | | 112. 81(13) | 3rd: S4#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |

| | | | | | |
|---|--------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes structure : Cu ₃ Bi S3 TT-Mess, abs korr daten, invertierte Struktur, bi fest gehalten | | | | | page = 4 18: 27: 21 05-02-05 |
| Cu ₃ BiS3-TT | | | | | |
| S2- Cu1- S4 | 122. 56(15) | 3rd: S4#s4t 1, 0, - 1 | | 3/ 2- x, 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S2- Cu1- Cu2 | 69.78(11) | 3rd: Cu2#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S2- Cu1- Cu3 | 102.19(11) | 3rd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| S2- Cu1- Cu3 | | 97. 96(13) | 3rd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu1- S3 | 2. 295(4) | 2nd: S3#s4t 0, 0, - 1 | 2nd: S3#s4t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S3- Cu1- S4 | | 82. 85(12) | 3rd: S4#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| S3- Cu1- S4 | | 114. 47(11) | 3rd: S4#s4t 1, 0, - 1 | 3/ 2- x, 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S3- Cu1- Cu2 | 51.58(10) | 3rd: Cu2#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S3- Cu1- Cu3 | 125.69(13) | 3rd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| S3- Cu1- Cu3 | | 102. 53(11) | 3rd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu1- S4 | 2. 987(4) | 2nd: S4#s3t 0, 0, - 1 | 2nd: S4#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| S4- Cu1- S4 | | 88. 90(11) | 3rd: S4#s4t 1, 0, - 1 | 3/ 2- x, 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S4- Cu1- Cu2 | 111.57(9) | 3rd: Cu2#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S4- Cu1- Cu3 | 48.40(7) | 3rd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| S4- Cu1- Cu3 | | 140. 81(8) | 3rd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu1- S4 | 2. 366(3) | 2nd: S4#s4t 1, 0, - 1 | 2nd: S4#s4t 1, 0, - 1 | 3/ 2- x, 1/ 2+y, - 1/ 2+z | |
| S4- Cu1- S4 | | 88. 90(11) | 3rd: S4#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| S4- Cu1- Cu2 | 150.73(10) | 3rd: Cu2#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S4- Cu1- Cu3 | 53.58(9) | 3rd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| S4- Cu1- Cu3 | | 53. 22(9) | 3rd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu1- Cu2 | 2. 849(2) | 2nd: Cu2#s3 | x,1/2-y,z | | |
| Cu2- Cu1- Cu3 | 155.12(9) | 3rd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| Cu2- Cu1- Cu3 | | 101. 25(8) | 3rd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu1- Cu3 | 2. 645(2) | 2nd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| Cu3- Cu1- Cu3 | | 103. 22(7) | 3rd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu1- Cu3 | 2. 772(3) | 2nd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 2nd: Cu3#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| Cu3- Cu1- Cu3 | 103.22(7) | 3rd: Cu3#t1,0,-1 | 1+x,y,-1+z | | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu2 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu2-S1 | 2. 280(4) | 2nd: S1#t0,0,-1 | x,y,-1+z | | |
| S1- Cu2- S2 | | 98. 89(11) | 3rd: S2#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| S1- Cu2- S3 | 127.59(15) | 3rd: S3 | x,y,z | | |
| S1- Cu2- S3 | | 114. 88(16) | 3rd: S3#s2t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S1- Cu2- Cu1 | 121.39(12) | 3rd: Cu1#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S1- Cu2- Cu3 | | 52. 18(8) | 3rd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| Cu2- S2 | 2. 963(4) | 2nd: S2#s2t 0, 1, - 1 | 2nd: S2#s2t 0, 1, - 1 | 1/ 2- x, 1- y, - 1/ 2+z | |
| S2- Cu2- S3 | 87.79(13) | 3rd: S3 | x,y,z | | |
| S2- Cu2- S3 | | 96. 77(11) | 3rd: S3#s2t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S2- Cu2- Cu1 | 45.77(6) | 3rd: Cu1#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S2- Cu2- Cu3 | | 150. 66(10) | 3rd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| Cu2-S3 | 2. 256(4) | 2nd: S3 | x,y,z | | |
| S3- Cu2- S3 | | 115. 78(15) | 3rd: S3#s2t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S3- Cu2- Cu1 | 100.22(11) | 3rd: Cu1#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S3- Cu2- Cu3 | | 105. 73(11) | 3rd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| Cu2- S3 | 2. 293(4) | 2nd: S3#s2t 0, 0, - 1 | 2nd: S3#s2t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S3- Cu2- S3 | | 115.78(15) | 3rd: S3 | x,y,z | |
| S3- Cu2- Cu1 | 51.66(9) | 3rd: Cu1#s3 | x,1/2-y,z | | |
| S3- Cu2- Cu3 | | 100. 26(11) | 3rd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| Cu2- Cu1 | 2. 849(2) | 2nd: Cu1#s3 | x,1/2-y,z | | |
| Cu1- Cu2- Cu3 | | 148. 61(10) | 3rd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |
| Cu2- Cu3 | 2. 769(2) | 2nd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | 2nd: Cu3#s3t 0, 0, - 1 | x, 1/ 2- y, - 1+z | |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : Cu₃BiS₃ TT-Mess, abs korrdaten, invertierte Struktur, bi festgehalten
 Cu₃BiS₃-TT

page = 5
 18: 27: 21 05-02-05

Distances and angles concerning atom Cu3

| | | | x,y,z | | |
|---------------|------------|------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| Cu3-S1 | 2.263(2) | 2nd: S1 | | | |
| S1- Cu3- S4 | | 113. 60(15) | 3rd: S4#s3t - 1, 0, 0 | - 1+x, 1/ 2-y, z | |
| S1- Cu3- S4 | | 136. 07(16) | 3rd: S4#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| S1-Cu3-Cu1 | 135.16(10) | 3rd: Cu1#t-1,0,1 | -1+x,y,1+z | | |
| S1- Cu3- Cu1 | | 103. 17(13) | 3rd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| S1- Cu3- Cu2 | | 52. 72(10) | 3rd: Cu2#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu3- S4 | 2. 330(4) | 110. 23(12) | 2nd: S4#s3t - 1, 0, 0 | - 1+x, 1/ 2-y, z | |
| S4- Cu3- S4 | | 110. 23(12) | 3rd: S4#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| S4-Cu3-Cu1 | 73.51(9) | 3rd: Cu1#t-1,0,1 | -1+x,y,1+z | | |
| S4- Cu3- Cu1 | | 54. 43(9) | 3rd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| S4- Cu3- Cu2 | | 153. 98(11) | 3rd: Cu2#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu3- S4 | 2. 272(4) | | 2nd: S4#s4 | 1/ 2- x, 1/ 2+y, 1/ 2+z | |
| S4- Cu3- S4 | | 110. 23(12) | 3rd: S4#s3t - 1, 0, 0 | - 1+x, 1/ 2-y, z | |
| S4-Cu3-Cu1 | 56.93(8) | 3rd: Cu1#t-1,0,1 | -1+x,y,1+z | | |
| S4- Cu3- Cu1 | | 104. 28(9) | 3rd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| S4- Cu3- Cu2 | | 87. 59(9) | 3rd: Cu2#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu3-Cu1 | 2.645(2) | 2nd: Cu1#t-1,0,1 | -1+x,y,1+z | | |
| Cu1- Cu3- Cu1 | | 114. 33(7) | 3rd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1- Cu3- Cu2 | | 132. 39(10) | 3rd: Cu2#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu3- Cu1 | 2. 772(3) | | 2nd: Cu1#s2t 0, 1, 0 | 1/ 2- x, 1- y, 1/ 2+z | |
| Cu1-Cu3-Cu1 | 114.33(7) | 3rd: Cu1#t-1,0,1 | -1+x,y,1+z | | |
| Cu1- Cu3- Cu2 | | 103. 82(7) | 3rd: Cu2#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |
| Cu3- Cu2 | 2. 769(2) | | 2nd: Cu2#s3t 0, 0, 1 | x, 1/ 2- y, 1+z | |

9.15 Differenzfourieranalyse von TT- Cu_3BiS_3

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3BiS3 TT-Mess, abs korrr daten, invertierte Struktur, bi festgehalten page = 1
18:26:59 05-02-05

The following lines were read as a control data :
=>maptype 6 positive 5 negative 5 weight 1 snlrx 25<=
=>end<=

* Structure data *

Cell parameters : 7.7319 10.3002 6.6884 90.000 90.000 90.000 Volume : 532.7
Reciprocal parameters : 0.129334 0.097085 0.149513 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001877

Non-centrosymmetric space group : Pnm21

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
1/2-x -y 1/2+z
x 1/2-y z
1/2-x 1/2+y 1/2+z

f f' atomic scattering coefficients

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| S | 0.125 | 0.123 | 6.905300 | 1.467900 | 5.203400 | 22.215099 | 1.437900 | 0.253600 | 1.586300 | 56.172001 | 0.866900 |
| Cu | 0.320 | 1.265 | 13.338000 | 3.582800 | 7.167600 | 0.247000 | 5.615800 | 11.396600 | 1.673500 | 64.812599 | 1.191000 |
| Bi | -4.108 | 10.257 | 33.368900 | 0.704000 | 12.951000 | 2.923800 | 16.587700 | 8.793700 | 6.469200 | 48.009300 | 13.578200 |

Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier

Weighting of reflection based on chi-square will be applied

Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation

Limits of sin(theta)/lambda for acceptance are : 0.000000 25.000000

Scope of the map :
x1 from -0.0323 to 1.0323 step 0.0323
x2 from 0.2262 to 0.7738 step 0.0238
x3 from -0.0385 to 0.5385 step 0.0385

Orientation : 123
Maximal density : 3.17, minimal density : -1.56

Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 5

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : Cu3BiS3 TT-Mess, abs korrr daten, invertierte Struktur, bi festgehalten page = 2
18:26:59 05-02-05

The list of positive peaks written to the m40 file

| | x | y | z | rho | rel | | x | y | z | rho | rel |
|----|----------|----------|----------|------|------|----|----------|----------|----------|------|-----|
| 1. | 0.900503 | 0.250000 | 0.426784 | 3.17 | 1001 | 4. | 0.301495 | 0.749999 | 0.125350 | 2.64 | 833 |
| 2. | 0.701271 | 0.250000 | 0.427294 | 3.16 | 997 | 5. | 0.509916 | 0.597720 | 0.426692 | 1.09 | 344 |
| 3. | 0.099243 | 0.749999 | 0.128985 | 2.83 | 893 | | | | | | |

Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 5

The list of negative peaks written to the m40 file

| | x | y | z | rho | rel | | x | y | z | rho | rel |
|----|----------|----------|----------|-------|------|----|----------|----------|----------|-------|------|
| 1. | 0.733491 | 0.750000 | 0.049153 | -1.58 | -499 | 4. | 0.580435 | 0.750000 | 0.178090 | -1.40 | -442 |
| 2. | 0.288008 | 0.250000 | 0.498260 | -1.54 | -486 | 5. | 0.198981 | 0.250000 | 0.388653 | -1.38 | -436 |
| 3. | 0.415334 | 0.250000 | 0.398554 | -1.52 | -480 | | | | | | |

9.16 Verfeinerung von RT-Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃

```

Refinement program                               page = 1
structure :                                     18:37:14 05-02-05
Cu3Bi0.5Sb0.5S3 Rt-Messung

The following lines were read as a control data :
=>fotc 1 fsquare 1 useunobs 0 unstab 1 snlms 25<=
=>## begin restric block ##<=
=>restric bi1 11 sb1<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>equation : a[bi1]-1-a[bi1]<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfix block ##<=
=>## end distfix block ##<=
=>## begin anglefix block ##<=
=>## end anglefix block ##<=
=>## begin torsfix block ##<=
=>## end torsfix block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 10 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F**2
Weight 1/sig(l)**2 coefficient of instability : 0.01
Reflections with l<3sig(l) will be omitted
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(l) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

*****
* Radiation *
*****

Radiation type : X-ray tube
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, l(KAlpha2)/l(KAlpha1) : 0.499
Monochromator - perpendicular setting, glancing angle : 6.08

```

```

Refinement program                               page = 2
structure :                                     18:37:14 05-02-05
Cu3Bi0.5Sb0.5S3 Rt-Messung

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters : 7.8569 10.3699 6.7099 90.000 90.000 90.000 Volume : 546.7
Reciprocal parameters : 0.127277 0.096433 0.149034 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001829

Non-centrosymmetric space group : P212121

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
1/2-x -y 1/2+z
1/2+x 1/2-y -z
-x 1/2+y 1/2-z

F F' Atomic scattering tables - in steps as in IT, vol.C
Cu 0.320 1.265 29.0000 28.9770 28.9080 28.7940 28.6400 28.4480 28.2230 27.9710
27.6940 27.3970 27.0840 26.7580 26.4220 26.0770 25.7260 25.3700
25.0090 24.6450 24.2780 23.9100 23.5400 22.7980 22.0570 21.6870
21.3190 20.5890 19.8690 19.1620 18.4720 18.1330 17.7990 17.1450
16.5140 15.9040 15.3180 15.0340 14.7570 14.2190 13.7070 12.5330
11.5070 10.6210 9.8610 8.6630 7.7990 7.1660 6.6810 6.2850
5.9390 5.6170 5.3080 5.0050 4.7050 4.4130 4.1280 3.8550
Bi -4.108 10.257 83.0000 82.9470 82.7840 82.5180 82.1540 81.7000 81.1670 80.5630
79.9010 79.1890 78.4380 77.6570 76.8520 76.0320 75.2020 74.3650
73.5270 72.6890 71.8550 71.0260 70.2030 68.5780 66.9870 66.2040
65.4300 63.9090 62.4250 60.9770 59.5660 58.8750 58.1930 56.8590
55.5630 54.3060 53.0890 52.4950 51.9100 50.7710 49.6680 47.0770
44.7000 42.5170 40.5010 36.8790 33.6800 30.8050 28.2080 25.8750
23.8040 21.9920 20.4290 19.0970 17.9690 17.0170 16.2070 15.5100
Sb -0.587 1.546 51.0000 50.9550 50.8190 50.5960 50.2930 49.9150 49.4740 48.9770
48.4340 47.8560 47.2500 46.6250 45.9880 45.3440 44.6990 44.0560
43.4190 42.7890 42.1680 41.5560 40.9550 39.7830 38.6520 38.1000
37.5560 36.4950 35.4650 34.4640 33.4910 33.0160 32.5470 31.6310
30.7450 29.8880 29.0630 28.6630 28.2700 27.5110 26.7840 25.1130
23.6460 22.3680 21.2530 19.4240 17.9580 16.6960 15.5370 14.4290
13.3550 12.3210 11.3410 10.4310 9.6020 8.8610 8.2080 7.6420

```

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program : page = 3
 structure : 18: 37: 14 05-02-05
 Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ Rt-Messung
 S 0, 125 0, 123

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 16.0000 | 15.9790 | 15.9150 | 15.8090 | 15.6650 | 15.4840 | 15.2710 | 15.0300 |
| 14.7640 | 14.4780 | 14.1770 | 13.8650 | 13.5460 | 13.2240 | 12.9020 | 12.5830 |
| 12.2700 | 11.9640 | 11.6680 | 11.3820 | 11.1090 | 10.5980 | 10.1380 | 9.9270 |
| 9.7270 | 9.3630 | 9.0390 | 8.7520 | 8.4940 | 8.3760 | 8.2620 | 8.0510 |
| 7.8560 | 7.6730 | 7.5010 | 7.4170 | 7.3350 | 7.1740 | 7.0170 | 6.6330 |
| 6.2540 | 5.8770 | 5.5050 | 4.7900 | 4.1380 | 3.5700 | 3.0920 | 2.6990 |
| 2.3840 | 2.1330 | 1.9350 | 1.7790 | 1.6550 | 1.5570 | 1.4770 | 1.4110 |

F(000) = 806.

Crystal is supposed to be a twin composed from 2 twin fractions

The twinning matrices are :

```

-1.000 0.000 0.000
0.000 -1.000 0.000
0.000 0.000 -1.000

```

Reflections are supposed to be overlapped if difference h1-h2 is smaller then 0.10 deg

 * User defined constraints/restraints *

Equations defined by user :

ai[Sb1]=1-ai[Bi1]

Restrictions defined by user :

Restriction of atoms : Bi1 Sb1
 ... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

 * User defined keep commands *

None

Refinement program : page = 4
 structure : 18: 37: 14 05-02-05
 Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ Rt-Messung

 * Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFg) | nref | sinthl | ext | sc tw |
|----|----|---|----------|----------|-----|-----|----------|---------|----------|-------|----------|-------|-------|
| 4 | 1 | 0 | 248.5866 | 261.9710 | --- | --- | -13.3844 | 2.5713 | -5.3455 | 8 # | 0.259080 | 1.000 | 1 1 |
| 2 | 2 | 0 | 259.7903 | 249.0701 | --- | --- | 10.7202 | 2.8323 | 3.7069 | 17 # | 0.159683 | 1.000 | 1 1 |
| 4 | 3 | 0 | 319.1478 | 308.4294 | --- | --- | 10.7184 | 3.2738 | 3.2190 | 29 # | 0.292781 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 8 | 0 | 93.2363 | 101.1954 | --- | --- | -7.9591 | 1.4820 | -5.5999 | 77 # | 0.390946 | 1.000 | 1 1 |
| 4 | 9 | 0 | 228.7597 | 219.2277 | --- | --- | 9.5320 | 2.4333 | 3.8357 | 88 # | 0.503099 | 1.000 | 1 1 |
| 4 | 13 | 0 | 83.7257 | 91.1128 | --- | --- | -7.3871 | 1.8296 | -4.2158 | 116 # | 0.676530 | 1.000 | 1 1 |
| 0 | 14 | 0 | 102.0000 | 94.2288 | --- | --- | 7.7712 | 1.8119 | 4.1256 | 117 # | 0.675031 | 1.000 | 1 1 |
| -2 | 1 | 1 | 295.2858 | 280.9980 | --- | --- | 14.2878 | 3.0815 | 4.5244 | 137 # | 0.155167 | 1.000 | 1 1 |
| -1 | 1 | 1 | 157.0115 | 148.6822 | --- | --- | 8.3293 | 2.1027 | 3.8561 | 138 # | 0.109213 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 1 | 1 | 157.0704 | 149.5601 | --- | --- | 7.5103 | 2.1323 | 3.4380 | 140 # | 0.109213 | 1.000 | 1 1 |
| 2 | 1 | 1 | 297.2369 | 281.7269 | --- | --- | 15.5100 | 3.1431 | 4.8058 | 141 # | 0.155167 | 1.000 | 1 1 |
| 3 | 1 | 1 | 219.1034 | 226.4554 | --- | --- | -7.3520 | 2.3430 | -3.1904 | 142 # | 0.210538 | 1.000 | 1 1 |
| -3 | 2 | 1 | 155.3982 | 161.7910 | --- | --- | -6.3928 | 1.7836 | -3.6579 | 157 # | 0.226496 | 1.000 | 1 1 |
| 3 | 2 | 1 | 154.5629 | 160.7386 | --- | --- | -6.1757 | 1.8590 | -3.3884 | 163 # | 0.226496 | 1.000 | 1 1 |
| 0 | 3 | 1 | 367.4567 | 353.8869 | --- | --- | 13.5698 | 3.8139 | 3.4923 | 181 # | 0.162715 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 3 | 1 | 485.8892 | 469.8697 | --- | --- | 16.0195 | 5.0705 | 3.1073 | 182 # | 0.174717 | 1.000 | 1 1 |
| 3 | 3 | 1 | 120.6039 | 128.9533 | --- | --- | -8.3494 | 1.9331 | -4.4687 | 184 # | 0.250848 | 1.000 | 1 1 |
| -5 | 4 | 1 | 127.6182 | 132.9478 | --- | --- | -5.3296 | 1.6516 | -3.2943 | 197 # | 0.379468 | 1.000 | 1 1 |
| -1 | 5 | 1 | 202.6588 | 214.9099 | --- | --- | -12.2510 | 2.1664 | -5.8260 | 221 # | 0.260237 | 1.000 | 1 1 |
| -3 | 7 | 1 | 94.9474 | 99.6143 | --- | --- | -4.6669 | 1.5270 | -3.1314 | 257 # | 0.394864 | 1.000 | 1 1 |
| 8 | 8 | 1 | 30.2407 | 41.1376 | --- | --- | -10.8969 | 4.0654 | -3.1633 | 286 # | 0.643064 | 1.000 | 1 1 |
| 0 | 0 | 2 | 303.5284 | 275.1908 | --- | --- | 28.3376 | 3.1875 | 8.4753 | 355 # | 0.149034 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 0 | 2 | 439.8906 | 408.3482 | --- | --- | 31.5413 | 4.4609 | 6.8172 | 356 # | 0.162052 | 1.000 | 1 1 |
| -1 | 1 | 2 | 218.0793 | 207.7502 | --- | --- | 10.3291 | 2.3079 | 4.3696 | 375 # | 0.169073 | 1.000 | 1 1 |
| 3 | 1 | 2 | 221.4929 | 207.7539 | --- | --- | 13.7390 | 2.3962 | 5.5558 | 377 # | 0.169073 | 1.000 | 1 1 |
| 3 | 1 | 2 | 240.1291 | 249.3179 | --- | --- | -9.1888 | 2.5078 | -3.7343 | 379 # | 0.246950 | 1.000 | 1 1 |
| -1 | 2 | 2 | 333.9061 | 318.2087 | --- | --- | 15.6974 | 3.3900 | 4.5217 | 396 # | 0.188574 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 2 | 2 | 333.0135 | 317.8476 | --- | --- | 15.1659 | 3.4126 | 4.3429 | 398 # | 0.188574 | 1.000 | 1 1 |
| -2 | 3 | 2 | 150.8625 | 156.8817 | --- | --- | -6.0192 | 1.7112 | -3.5876 | 416 # | 0.243585 | 1.000 | 1 1 |
| 7 | 5 | 2 | 140.1503 | 146.6949 | --- | --- | -6.5446 | 1.7032 | -3.9321 | 466 # | 0.527990 | 1.000 | 1 1 |
| 5 | 7 | 2 | 102.6324 | 109.1003 | --- | --- | -6.4680 | 1.6776 | -3.9769 | 502 # | 0.487210 | 1.000 | 1 1 |
| -3 | 8 | 2 | 159.0585 | 164.5714 | --- | --- | -5.5130 | 1.7725 | -3.1642 | 512 # | 0.455465 | 1.000 | 1 1 |
| 7 | 9 | 2 | 97.8208 | 104.8095 | --- | --- | -6.9887 | 1.6601 | -4.3603 | 538 # | 0.639503 | 1.000 | 1 1 |
| 4 | 0 | 3 | 139.9711 | 145.7975 | --- | --- | -5.8264 | 1.6343 | -3.6392 | 588 # | 0.339780 | 1.000 | 1 1 |
| -2 | 1 | 3 | 202.3803 | 211.1461 | --- | --- | -8.7658 | 2.1050 | -4.2544 | 603 # | 0.261723 | 1.000 | 1 1 |
| -1 | 1 | 3 | 150.9702 | 156.6133 | --- | --- | -5.6431 | 1.6373 | -3.5111 | 604 # | 0.237380 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 1 | 3 | 152.1010 | 158.5232 | --- | --- | -6.4223 | 1.6896 | -3.8813 | 606 # | 0.237380 | 1.000 | 1 1 |
| 2 | 1 | 3 | 203.5407 | 210.1017 | --- | --- | -6.5610 | 2.1322 | -3.1268 | 607 # | 0.261723 | 1.000 | 1 1 |
| -1 | 3 | 3 | 416.3518 | 399.8724 | --- | --- | 16.4793 | 4.1908 | 3.8545 | 645 # | 0.273766 | 1.000 | 1 1 |
| 1 | 3 | 3 | 419.2026 | 399.6929 | --- | --- | 19.5096 | 4.2316 | 4.5032 | 647 # | 0.273766 | 1.000 | 1 1 |
| 5 | 11 | 3 | 28.8756 | 40.6124 | --- | --- | -11.7368 | 4.2763 | -3.3024 | 785 # | 0.657666 | 1.000 | 1 1 |
| 0 | 0 | 4 | 425.6797 | 408.0687 | --- | --- | 17.6110 | 4.2985 | 4.0123 | 800 # | 0.298067 | 1.000 | 1 1 |
| 8 | 5 | 4 | 84.5328 | 92.5506 | --- | --- | -8.0251 | 2.0406 | -4.1194 | 902 # | 0.637302 | 1.000 | 1 1 |
| 8 | 6 | 4 | 47.5962 | 59.3606 | --- | --- | -11.7644 | 2.8874 | -4.5779 | 919 # | 0.657060 | 1.000 | 1 1 |
| -4 | 7 | 4 | 169.5753 | 175.3735 | --- | --- | -5.7981 | 1.8210 | -3.2384 | 924 # | 0.517260 | 1.000 | 1 1 |
| 8 | 7 | 4 | 38.2670 | 51.1766 | --- | --- | -11.9096 | 3.1670 | -4.3308 | 936 # | 0.679669 | 1.000 | 1 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program
structure :
Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ Rt-Messung
18: 37: 14 05-02-05 page = 5

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|---|----------|----------|-----|-----|---------|--------|---------|--------|----------|-------|---|---|
| 0 | 12 | 4 | 110.4129 | 104.6386 | --- | --- | 5.7742 | 1.4431 | 3.8966 | 989 # | 0.650860 | 1.000 | 1 | 1 |
| 4 | 8 | 5 | 76.7027 | 71.4819 | --- | --- | 5.2208 | 1.6413 | 3.0726 | 1127 # | 0.593637 | 1.000 | 1 | 1 |
| 7 | 5 | 6 | 55.0191 | 64.9853 | --- | --- | -9.9662 | 2.0028 | -5.4270 | 1243 # | 0.675619 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 7 | 6 | 81.9353 | 76.0647 | --- | --- | 5.8707 | 1.6638 | 3.4020 | 1264 # | 0.563795 | 1.000 | 1 | 1 |
| -5 | 6 | 7 | 54.7987 | 60.0236 | --- | --- | -5.2249 | 1.6830 | -3.2526 | 1364 # | 0.676036 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 9 | 7 | 37.1268 | 45.5196 | --- | --- | -8.3928 | 2.5829 | -3.6166 | 1393 # | 0.681502 | 1.000 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | 9 | 56.3746 | 64.2037 | --- | --- | -7.8290 | 1.8638 | -4.4922 | 1454 # | 0.675387 | 1.000 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 9 | 56.9394 | 64.3090 | --- | --- | -7.3696 | 1.8872 | -4.1577 | 1456 # | 0.675387 | 1.000 | 1 | 1 |

Statistics as a function of sin(th)/lambda and structure factors

| sin(th)/lambda | | limits | | | | | | | | | | struct. factors | | | | | |
|-----------------|---------|-------------|----------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|--|-----------------|--|----------------|--|-------------------|--|
| number + | 75 | 0.327944 | 0.412966 | 0.474231 | 0.523367 | 0.567511 | 0.607153 | 0.646929 | 0.684323 | | | | | | | | |
| - | 72 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| toget her | 147 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| av. wdFq | 5.3189 | 1.5737 | 0.9331 | 1.2236 | 1.1080 | 1.2275 | 1.4168 | 2.3759 | | | | | | | | | |
| numerator + | 439.1 | 70.2 | 123.6 | 138.7 | 156.4 | 183.2 | 188.5 | 89.3 | | | | | | | | | |
| - | -230.9 | -175.3 | -104.6 | -93.2 | -78.9 | -94.3 | -117.3 | -311.5 | | | | | | | | | |
| toget her | 670.0 | 245.5 | 228.2 | 231.9 | 235.3 | 277.6 | 305.8 | 400.7 | | | | | | | | | |
| denominator | 24512.0 | 15109.4 | 14398.1 | 11312.2 | 10381.6 | 8566.7 | 8096.9 | 7009.4 | | | | | | | | | |
| R factor | 2.73 | 1.63 | 1.58 | 2.05 | 2.27 | 3.24 | 3.78 | 5.72 | | | | | | | | | |
| struct. factors | | limits | | | | | | | | | | final check | | sin(th)/lambda | | structure factors | |
| number + | 64 | 35.4 | 44.3 | 54.0 | 64.2 | 79.6 | 100.0 | 142.5 | 512.5 | unobs | | | | | | | |
| - | 84 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| toget her | 148 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| av. wdFq | 0.6708 | 0.8617 | 1.0495 | 1.3767 | 1.2689 | 1.8088 | 2.3053 | 5.7778 | 0.0000 | | | | | | | | |
| numerator + | 111.5 | 147.0 | 119.6 | 114.6 | 134.2 | 126.8 | 154.6 | 480.7 | 0.0 | | | | | | | | |
| - | -190.0 | -147.5 | -149.3 | -126.9 | -109.0 | -106.8 | -132.2 | -244.2 | 0.0 | | | | | | | | |
| toget her | 301.5 | 294.5 | 269.0 | 241.5 | 243.3 | 233.6 | 286.8 | 725.0 | 0.0 | | | | | | | | |
| denominator | 4464.9 | 5836.7 | 7355.8 | 8656.7 | 10573.6 | 13242.1 | 17507.1 | 31749.5 | 0.0 | | | | | | | | |
| R factor | 6.75 | 5.04 | 3.66 | 2.79 | 2.30 | 1.76 | 1.64 | 2.28 | 0.00 | | | | | | | | |
| | | final check | | number + | | 598 | | 598 | | 598 | | 598 | | 598 | | 598 | |
| | | | | - | | 589 | | 589 | | 589 | | 589 | | 589 | | 589 | |
| | | | | toget her | | 1187 | | 1187 | | 1187 | | 1187 | | 1187 | | 1187 | |
| | | | | numerator + | | 1389.1 | | 1389.1 | | 1389.1 | | 1389.1 | | 1389.1 | | 1389.1 | |
| | | | | - | | -1205.9 | | -1205.9 | | -1205.9 | | -1205.9 | | -1205.9 | | -1205.9 | |
| | | | | toget her | | 2595.0 | | 2595.0 | | 2595.0 | | 2595.0 | | 2595.0 | | 2595.0 | |
| | | | | denominator | | 99386.4 | | 99386.4 | | 99386.4 | | 99386.4 | | 99386.4 | | 99386.4 | |
| | | | | R factor | | 2.61 | | 2.61 | | 2.61 | | 2.61 | | 2.61 | | 2.61 | |

* R-factors overview *

| Cycle | Obs | Rwobs | Rall | Rwll | nobs | nall | np | nall/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av ch/su | max ch/su |
|-------|------|-------|------|------|------|------|----|---------|-------|--------|--------|--------|----------|---------------------|
| 0 | 2.61 | 5.40 | 2.61 | 5.40 | 1187 | 1187 | 66 | 17.9 | 0 | 1.0000 | 1.42 | 1.42 | 0.0008 | -0.0062 for y[Bi] |
| 1 | 2.61 | 5.40 | 2.61 | 5.40 | 1187 | 1187 | 66 | 17.9 | 0 | 1.0000 | 1.42 | 1.42 | 0.0008 | -0.0062 for y[Bi] |

Refinement program
structure :
Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ Rt-Messung
18: 37: 14 05-02-05 page = 6

* Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M40 file

| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | ch/su |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 2.610936 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| 1 | 2.610935 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| su | 0.017570 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |

| | twvol1 | twvol2 | ch/su |
|----|----------|----------|-------|
| 0 | 0.544300 | 0.455700 | 0.00 |
| 1 | 0.544300 | 0.455700 | 0.00 |
| su | 0.018960 | 0.018960 | 0.00 |

| Bi | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|----|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-------|
| 0 | 0.487801 | 0.290679 | 0.244147* | 0.627519 | 0.025721 | 0.026610 | 0.029451 | -0.000709 | -0.001197 | 0.000953 | 0.027261 | -0.01 |
| 1 | 0.487801 | 0.290679 | 0.244147 | 0.627519 | 0.025721 | 0.026610 | 0.029451 | -0.000710 | -0.001197 | 0.000953 | 0.027260 | |
| su | 0.008426 | 0.000055 | 0.000053 | 0.000061 | 0.000194 | 0.000208 | 0.000183 | 0.000269 | 0.000189 | 0.000251 | 0.000113 | |

| Sb | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-------|
| 0 | 0.512199 | 0.290679 | 0.244147 | 0.627519 | 0.025721 | 0.026610 | 0.029451 | -0.000709 | -0.001197 | 0.000953 | 0.027261 | 0.00 |
| 1 | 0.512199 | 0.290679 | 0.244147 | 0.627519 | 0.025721 | 0.026610 | 0.029451 | -0.000710 | -0.001197 | 0.000953 | 0.027260 | |
| su | 0.008426 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000194 | 0.000208 | 0.000183 | 0.000269 | 0.000189 | 0.000251 | 0.000113 | |

| S1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|----|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-------|
| 0 | 1.000000 | 0.053603 | 0.252739 | 0.889904* | 0.031466 | 0.026004 | 0.027805 | -0.002612 | 0.002463 | -0.000969 | 0.028425 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.053603 | 0.252739 | 0.889904 | 0.031466 | 0.026004 | 0.027805 | -0.002612 | 0.002463 | -0.000969 | 0.028425 | |
| su | 0.000000 | 0.000255 | 0.000270 | 0.000299 | 0.000932 | 0.000855 | 0.000893 | 0.001424 | 0.000830 | 0.001393 | 0.000516 | |

| S2 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|----|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-------|
| 0 | 1.000000 | 0.177909 | 0.063840* | 0.411941 | 0.030048 | 0.026259 | 0.026274 | -0.001412 | 0.002906 | 0.000927 | 0.027527 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.177909 | 0.063840 | 0.411941 | 0.030048 | 0.026258 | 0.026275 | -0.001412 | 0.002906 | 0.000927 | 0.027527 | |
| su | 0.000000 | 0.000381 | 0.000245 | 0.000373 | 0.001906 | 0.001046 | 0.001249 | 0.001115 | 0.001150 | 0.000855 | 0.000836 | |

| S3 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-------|
| 0 | 1.000000 | 0.176299 | 0.429203 | 0.16221* | 0.024493 | 0.027040 | 0.025975 | -0.002573 | -0.001457 | -0.001718 | 0.025836 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.176299 | 0.429203 | 0.16221 | 0.024493 | 0.027040 | 0.025975 | -0.002574 | -0.001457 | -0.001718 | 0.025836 | |
| su | 0.000000 | 0.000372 | 0.000233 | 0.000363 | 0.001710 | 0.001091 | 0.001180 | 0.001031 | 0.001096 | 0.000846 | 0.000782 | |

| Qu1 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|-----|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 0 | 1.000000 | 0.349103 | 0.399140 | 0.141513* | 0.049869 | 0.048548 | 0.033401 | 0.018284 | 0.000691 | 0.000862 | 0.043939 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.349103 | 0.399140 | 0.141513 | 0.049869 | 0.048548 | 0.033401 | 0.018284 | 0.000691 | 0.000862 | 0.043939 | |
| su | 0.000000 | 0.000200 | 0.000146 | 0.000204 | 0.000805 | 0.000742 | 0.000613 | 0.000631 | 0.000649 | 0.000639 | 0.000418 | |

| Qu3 | ai | x | y | z | U1 | U2 | U3 | U12 | U13 | U23 | U so | ch/su |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|-------|
| 0 | 1.000000 | 0.061664* | 0.466467 | 0.976868 | 0.029828 | 0.034846 | 0.051637 | 0.000188 | 0.005352 | -0.002785 | 0.038770 | 0.00 |
| 1 | 1.000000 | 0.061664 | 0.466467 | 0.976868 | 0.029828 | 0.034846 | 0.051637 | 0.000188 | 0.005352 | -0.002785 | 0.038770 | |
| su | 0.000000 | 0.000179 | 0.000138 | 0.000224 | 0.000697 | 0.000696 | 0.000836 | 0.000562 | 0.000591 | -0.000592 | 0.000431 | |

```

Refinement program
structure :
Cu3Bi0.5Sb0.5S3 Rt-Messung
18:37:14 page = 7
05-02-05
Cu2      ai      x      y      z      U11      U22      U33      U12      U13      U23      Uiso      ch/su
0      1.000000  0.186972  0.103256*  0.079953  0.102698  0.046772  0.033568  0.025882  0.011863  0.009363  0.061013  0.00
1      1.000000  0.186972  0.103256  0.079953  0.102698  0.046772  0.033568  0.025882  0.011863  0.009363  0.061013
su      0.000000  0.000301  0.000160  0.000195  0.001633  0.000807  0.000631  0.001034  0.000802  0.000559  0.000643
=====

```

There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle

Program started at 18:37:15 ended at 18:37:16 cpu time : 1.05

9.17 Abstände und Winkel in RT-Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ Rt-Messung 18:37:30 05-02-05 page = 1

The following lines were read as a control data :
=>round 1 angles 1<=
=>selfirst bi1 s1 s2 s3 cu1 cu3 cu2<=
=>selfsecd bi1 s1 s2 s3 cu1 cu3 cu2<=
=>end<=

* Structure data *

Cell parameters : 7.8569 10.3699 6.7099 90.000 90.000 90.000 Volume: 546.7
Reciprocal parameters : 0.127277 0.096433 0.149034 90.000 90.000 90.000 Volume: 0.001829

Non-centrosymmetric space group : P212121

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
1/2-x -y 1/2+z
1/2+x 1/2-y -z
-x 1/2+y 1/2-z

f f' Atomic scattering tables - in steps as in IT, vol.C

| Atom | f | f' | 29.0000 | 28.9770 | 28.9080 | 28.7940 | 28.6400 | 28.4480 | 28.2230 | 27.9710 |
|------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Cu | 0.320 1.265 | 27.6940 | 27.3970 | 27.0840 | 26.7580 | 26.4220 | 26.0770 | 25.7260 | 25.3700 | |
| | | 25.0090 | 24.6450 | 24.2780 | 23.9100 | 23.5400 | 22.7980 | 22.0570 | 21.6870 | |
| | | 21.3190 | 20.5890 | 19.8690 | 19.1620 | 18.4720 | 18.1330 | 17.7990 | 17.1450 | |
| | | 16.5140 | 15.9040 | 15.3180 | 15.0340 | 14.7570 | 14.2190 | 13.7070 | 12.5330 | |
| | | 11.5070 | 10.6210 | 9.8610 | 8.6630 | 7.7990 | 7.1660 | 6.6810 | 6.2650 | |
| | | 5.9390 | 5.6170 | 5.3080 | 5.0050 | 4.7050 | 4.4130 | 4.1280 | 3.8550 | |
| | | 83.0000 | 82.9470 | 82.7840 | 82.5180 | 82.1540 | 81.7000 | 81.1670 | 80.5630 | |
| | | 79.9010 | 79.1890 | 78.4380 | 77.6570 | 76.8520 | 76.0320 | 75.2020 | 74.3650 | |
| | | 73.5270 | 72.6890 | 71.8550 | 71.0260 | 70.2030 | 68.5780 | 66.9870 | 66.2040 | |
| | | 65.4300 | 63.9090 | 62.4250 | 60.9770 | 59.5660 | 58.8750 | 58.1930 | 56.8590 | |
| Bi | -4.108 10.257 | 55.5630 | 54.3060 | 53.0890 | 52.4950 | 51.9100 | 50.7710 | 49.6690 | 47.0770 | |
| | | 44.7000 | 42.5170 | 40.5010 | 36.8790 | 33.6800 | 30.8050 | 28.2080 | 25.8750 | |
| | | 23.8040 | 21.9920 | 20.4290 | 19.0970 | 17.9690 | 17.0170 | 16.2070 | 15.5100 | |
| | | 51.0000 | 50.9550 | 50.8190 | 50.5960 | 50.2930 | 49.9150 | 49.4740 | 48.9770 | |
| | | 48.4340 | 47.8560 | 47.2500 | 46.6250 | 45.9880 | 45.3440 | 44.6990 | 44.0560 | |
| | | 43.4190 | 42.7890 | 42.1680 | 41.5560 | 40.9550 | 39.7830 | 38.6520 | 38.1000 | |
| | | 37.5560 | 36.4950 | 35.4650 | 34.4640 | 33.4910 | 33.0160 | 32.5470 | 31.6310 | |
| | | 30.7450 | 29.8880 | 29.0630 | 28.6630 | 28.2700 | 27.5110 | 26.7840 | 25.1130 | |
| | | 23.6460 | 22.3660 | 21.2530 | 19.4240 | 17.9580 | 16.6960 | 15.5370 | 14.4290 | |
| | | 13.3550 | 12.3210 | 11.3410 | 10.4310 | 9.6020 | 8.8610 | 8.2080 | 7.6420 | |
| Sb | -0.587 1.546 | | | | | | | | | |

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure : Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃ Rt-Messung 18:37:30 05-02-05 page = 2

S 0.125 0.123 16.0000 15.9790 15.9150 15.8090 15.6650 15.4840 15.2710 15.0300
14.7640 14.4780 14.1770 13.8650 13.5460 13.2240 12.9020 12.5830
12.2700 11.9640 11.6680 11.3820 11.1090 10.5980 10.1380 9.9270
9.7270 9.3630 9.0390 8.7520 8.4940 8.3760 8.2620 8.0510
7.8560 7.6730 7.5010 7.4170 7.3350 7.1740 7.0170 6.6330
6.2540 5.8770 5.5050 4.7900 4.1380 3.5700 3.0920 2.6990
2.3840 2.1330 1.9350 1.7790 1.6550 1.5570 1.4770 1.4110

Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included

| no atom | xf | yf | zf | sigxf | sigyf | sigzf | x | y | z | Uiso |
|---------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|-------------------|
| 1 Bi1 | ++ | 0.290680 | 0.244150 | 0.627520 | 0.000060 | 0.000050 | 0.000060 | 2.2838 | 2.5318 | 4.2106 0.0273(0) |
| 2 Sb1 | -- | 0.290679 | 0.244147 | 0.627519 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 2.2838 | 2.5318 | 4.2106 0.0273(0) |
| 3 S1 | ++ | 0.053600 | 0.252700 | 0.889900 | 0.000300 | 0.000300 | 0.000300 | 0.4211 | 2.6205 | 5.9711 0.0294(0) |
| 4 S2 | ++ | 0.177900 | 0.063800 | 0.411900 | 0.000400 | 0.000200 | 0.000400 | 1.3977 | 0.6616 | 2.7638 0.0275(0) |
| 5 S3 | ++ | 0.176300 | 0.429200 | 0.416200 | 0.000400 | 0.000200 | 0.000400 | 1.3852 | 4.4508 | 2.7927 0.0258(0) |
| 6 Cu1 | ++ | 0.349100 | 0.399100 | 0.141500 | 0.000200 | 0.000100 | 0.000200 | 2.7428 | 4.1386 | 0.9495 0.0439(0) |
| 7 Cu3 | ++ | 0.061700 | 0.466500 | 0.976900 | 0.000200 | 0.000100 | 0.000200 | 0.4848 | 4.8376 | 6.5549 0.0388(0) |
| 8 Cu2 | ++ | 0.187000 | 0.103300 | 0.080000 | 0.000300 | 0.000200 | 0.000200 | 1.4692 | 1.0712 | 0.5368 0.0610(0) |

Full coordination of atoms will be printed
The results will be printed in columns without symmetry codes

Distances and angles will be calculated

Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
Limits for atom type : Bi from 0.000 to 3.000
Limits for atom type : Sb from 0.000 to 3.000
Limits for atom type : S from 0.000 to 3.000

* atom Bi1 *

S1.....2.565(2)
S2.....99.44(9)
S3.....95.72(9)
S2.....2.525(2)
S3.....96.61(8)
S3.....2.550(2)

* atom S1 *

Bi1.....2.565(2)
Cu1.....115.37(11)
Cu3.....100.84(11)
Cu2.....91.54(10)
Cu1.....2.259(3)
Cu3.....135.81(13)

Cu2.....84.55(12)
Cu3.....2.294(3)
Cu2.....120.35(11)
Cu2.....2.264(3)

* atom S2 *

Bi1.....2.525(2)
Cu3.....114.72(11)
Cu2.....96.54(11)
Cu3.....2.262(3)
Cu2.....115.54(14)
Cu2.....83.54(10)
Cu2.....2.266(3)
Cu2.....126.69(13)
Cu2.....2.324(3)
Cu2.....126.69(13)

* atom Cu1 *

S1.....2.259(3)
S3.....125.91(10)
S3.....121.98(11)
Cu3.....139.70(8)
Cu3.....104.43(8)
Cu1.....97.75(10)
Cu1.....104.06(11)
Cu3.....86.65(10)
Cu1.....2.310(3)
Cu1.....131.84(12)
Cu3.....71.77(10)
Cu1.....2.344(3)
Cu1.....131.84(12)
Cu3.....67.36(8)
Cu3.....2.361(3)
Cu3.....2.7383(18)
Cu3.....115.66(6)

S3.....2.344(3)
S3.....111.21(10)
S3.....78.05(9)
Cu3.....54.97(8)
S3.....2.344(3)
S3.....111.21(10)
Cu3.....56.62(9)
Cu3.....99.51(7)
Cu3.....2.609(2)
Cu3.....115.66(6)
Cu3.....115.66(6)

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
structure :

page = 3
18: 37: 30 05-02-05

Cu3Bi05Sb05S3 Rt-Messung

* atom Cu3

S1.....2.294(3)
S2.....119.47(11)
S3.....115.03(10)
Cu1.....82.69(7)
Cu1.....106.85(8)
S2.....2.262(3)
S3.....125.32(9)
Cu1.....134.43(10)
Cu1.....104.89(8)
S3.....2.361(3)
Cu1.....56.02(8)
Cu1.....53.26(8)
Cu1.....2.609(2)
Cu1.....105.23(7)
Cu1.....2.7383(18)
Cu1.....105.23(7)
*

* atom Cu2

S1.....2.264(3)
S2.....131.52(13)
S2.....116.63(11)
S2.....2.266(3)
S2.....110.90(12)
S2.....2.324(3)
S2.....110.90(12)
*

9.18 Differenzfourieranalyse von RT-Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃

| | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Program for n-dimensional Fourier synthesis | | | | | | | | | |
| structure : Cu ₃ Bi _{0.5} Sb _{0.5} S ₃ | | | | | | | | | |
| The following lines were read as a control data : | | | | | | | | | |
| =>maptype 6 snlrmx 25<= | | | | | | | | | |
| 2. 0. 162500 0. 752526 0. 246224 | | | | | | | | | |
| 3. 0. 720377 0. 823015 0. 216008 | | | | | | | | | |
| * Structure 0.00303 0. 748692 0. 078746 | | | | | | | | | |
| ***S***0. 620599 0. 639009 0. 185572 | | | | | | | | | |
| Cell parameters : 7.8569 10.3699 6.7099 90.000 90.000 90.000 Volume : 546.7 | | | | | | | | | |
| Reciprocal parameters : 0.127277 0.096433 0.149034 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001829 | | | | | | | | | |
| Non-centrosymmetric space group : P212121 | | | | | | | | | |
| List of centring vectors : | | | | | | | | | |
| 0.000000 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | |
| Symmetry operators : | | | | | | | | | |
| x y z | | | | | | | | | |
| 1/2-x -y 1/2+z | | | | | | | | | |
| 1/2+x 1/2-y -z | | | | | | | | | |
| -x 1/2+y 1/2-z | | | | | | | | | |
| f f' Atomic scattering tables - in steps as in IT, vol.C | | | | | | | | | |
| Cu 0.320 1.265 | | | | | | | | | |
| 27.6940 27.3970 27.0840 26.7580 26.4220 26.0770 25.7260 25.3700 | | | | | | | | | |
| 25.0090 24.6450 24.2780 23.9100 23.5400 22.7980 22.0570 21.6870 | | | | | | | | | |
| 21.3190 20.5890 19.8690 19.1620 18.4720 18.1330 17.7990 17.1450 | | | | | | | | | |
| 16.5140 15.9040 15.3180 15.0340 14.7570 14.2190 13.7070 12.5330 | | | | | | | | | |
| 11.5070 10.6210 9.8610 8.6630 7.7990 7.1660 6.6810 6.2850 | | | | | | | | | |
| 5.9390 5.6170 5.3080 5.0050 4.7050 4.4130 4.1280 3.8550 | | | | | | | | | |
| Bi -4.108 10.257 | | | | | | | | | |
| 83.0000 82.9470 82.7840 82.5180 82.1540 81.7000 81.1670 80.5630 | | | | | | | | | |
| 79.9010 79.1890 78.4380 77.6570 76.8520 76.0320 75.2020 74.3650 | | | | | | | | | |
| 73.5270 72.6890 71.8550 71.0260 70.2030 68.5780 66.9870 66.2040 | | | | | | | | | |
| 65.4300 63.9090 62.4250 60.9770 59.5660 58.8750 58.1930 56.8590 | | | | | | | | | |
| 55.5630 54.3060 53.0890 52.4950 51.9100 50.7710 49.6690 47.0770 | | | | | | | | | |
| 44.7000 42.5170 40.5010 36.8790 33.6800 30.8050 28.2080 25.8750 | | | | | | | | | |
| 23.8040 21.9920 20.4290 19.0970 17.9690 17.0170 16.2070 15.5100 | | | | | | | | | |
| Sb -0.587 1.546 | | | | | | | | | |
| 51.0000 50.9550 50.8190 50.5960 50.2930 49.9150 49.4740 48.9770 | | | | | | | | | |
| 48.4340 47.8560 47.2500 46.6250 45.9880 45.3440 44.6990 44.0560 | | | | | | | | | |
| 43.4190 42.7890 42.1680 41.5560 40.9550 39.7830 38.6520 38.1000 | | | | | | | | | |
| 37.5560 36.4950 35.4650 34.4640 33.4910 33.0160 32.5470 31.6310 | | | | | | | | | |
| 30.7450 29.8880 29.0630 28.6630 28.2700 27.5110 26.7840 25.1130 | | | | | | | | | |
| 23.6460 22.3660 21.2530 19.4240 17.9580 16.6960 15.5370 14.4290 | | | | | | | | | |
| 13.3550 12.3210 11.3410 10.4310 9.6020 8.8610 8.2080 7.6420 | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Program for n-dimensional Fourier synthesis | | | | | | | | | |
| structure : Cu ₃ Bi _{0.5} Sb _{0.5} S ₃ | | | | | | | | | |
| S 0.125 0.123 | | | | | | | | | |
| 16.0000 15.9790 15.9150 15.8090 15.6650 15.4840 15.2710 15.0300 | | | | | | | | | |
| 14.7640 14.4780 14.1770 13.8650 13.5460 13.2240 12.9020 12.5830 | | | | | | | | | |
| 12.2700 11.9640 11.6680 11.3820 11.1090 10.5980 10.1380 9.9270 | | | | | | | | | |
| 9.7270 9.3630 9.0390 8.7520 8.4940 8.3760 8.2620 8.0510 | | | | | | | | | |
| 7.8560 7.6730 7.5010 7.4170 7.3350 7.1740 7.0170 6.6330 | | | | | | | | | |
| 6.2540 5.8770 5.5050 4.7900 4.1380 3.5700 3.0920 2.6990 | | | | | | | | | |
| 2.3840 2.1330 1.9350 1.7790 1.6550 1.5570 1.4770 1.4110 | | | | | | | | | |
| Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier | | | | | | | | | |
| No weighting of reflections will be applied | | | | | | | | | |
| Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation | | | | | | | | | |
| Limits of sin(theta)/lambda for acceptance are : 0.000000 25.000000 | | | | | | | | | |
| Scope of the map : | | | | | | | | | |
| x1 from -0.0323 to 1.0323 step 0.0323 | | | | | | | | | |
| x2 from -0.0244 to 1.0244 step 0.0244 | | | | | | | | | |
| x3 from -0.0357 to 0.2857 step 0.0357 | | | | | | | | | |
| Orientation : 123 | | | | | | | | | |
| Maximal density : 1.04, minimal density : -0.91 | | | | | | | | | |
| Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 10 | | | | | | | | | |
| The list of positive peaks written to the m40 file | | | | | | | | | |
| x y z rho rel x y z rho rel | | | | | | | | | |
| 1. 0.296403 0.707292 0.043381 1.05 1008 6. 0.286320 0.751677 0.136785 0.85 816 | | | | | | | | | |
| 2. 0.313064 0.803505 0.070211 0.98 941 7. 0.273170 0.344362 0.109550 0.84 807 | | | | | | | | | |
| 3. 0.172524 0.395267 0.075346 0.92 884 8. 0.198162 0.757097 0.078632 0.81 778 | | | | | | | | | |
| 4. 0.102143 0.752970 0.132672 0.88 845 9. 0.088553 0.793416 0.092830 0.80 768 | | | | | | | | | |
| 5. 0.095520 0.434519 0.100322 0.87 836 10. 0.151980 0.155658 0.117047 0.78 749 | | | | | | | | | |
| Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 10 | | | | | | | | | |
| The list of negative peaks written to the m40 file | | | | | | | | | |

9.19 Verfeinerung von HT-Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃

```

Refinement program                               page = 1
structure: ht-pnma 2.messung                     18:47:18 05-02-05
ht-mess pnma 2. messung                          page = 7
                                                    18:47:18 05-02-05

The following lines were read as a control data :
=>cycles 999 ofc 1 fsquare 1 useunobs 0 unstab 2 snlmx 25<=
Program started at 18:47:18 ended at 18:47:19 cpu time : 0.61

=>restric bi1 11 sb1<=
=>## end restric block ##<=
=>## begin equation block ##<=
=>equation : a[bi1]=0.5-a[bi1]<=
=>equation : a[bi1]=1.5-a[bi1]<=
=>## end equation block ##<=
=>## begin fixed block ##<=
=>## end fixed block ##<=
=>## begin dontuse block ##<=
=>## end dontuse block ##<=
=>## begin scale block ##<=
=>## end scale block ##<=
=>## begin distfix block ##<=
=>## end distfix block ##<=
=>## begin anglefix block ##<=
=>## end anglefix block ##<=
=>## begin torsfix block ##<=
=>## end torsfix block ##<=
=>## begin keep block ##<=
=>## end keep block ##<=
=>end<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 999 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Refinement based on F2
Weight 1/sig(I)2 coefficient of instability : 0.02
Reflections with I<3sig(I) will be omitted
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

*****
* Radiation *
*****

Radiation type : X-ray tube
Wave length - average : 0.71069, KAlpha1 : 0.70926, KAlpha2=0.71354, I(KAlpha2)/I(KAlpha1) : 0.499
Monochromator - perpendicular setting, glancing angle : 6.08

```

```

Refinement program                               page = 2
structure : ht-pnma 2.messung                     18:47:18 05-02-05
ht-mess pnma 2. messung

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters : 7.8102 10.3875 6.7081 90.000 90.000 90.000 Volume : 544.2
Reciprocal parameters : 0.128038 0.096270 0.149074 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001837

Centrosymmetric space group : Pnma

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
1/2+x y 1/2-z
1/2-x 1/2+y 1/2+z
-x 1/2+y -z

f f' Atomic scattering tables - in steps as in IT, vol.C

Bi -4.108 10.257 83.0000 82.9470 82.7840 82.5180 82.1540 81.7000 81.1670 80.5630
79.9010 79.1890 78.4380 77.6570 76.8520 76.0320 75.2020 74.3650
73.5270 72.6890 71.8550 71.0260 70.2030 68.5780 66.9870 66.2040
65.4300 63.9090 62.4250 60.9770 59.5660 58.8750 58.1930 56.8590
55.5630 54.3060 53.0890 52.4950 51.9100 50.7710 49.6690 47.0770
44.7000 42.5170 40.5010 36.8790 33.6800 30.8050 28.2080 25.8750
23.8040 21.9920 20.4290 19.0970 17.9690 17.0170 16.2070 15.5100

Cu 0.320 1.265 29.0000 28.9770 28.9080 28.7940 28.6400 28.4480 28.2230 27.9710
27.6940 27.3970 27.0840 26.7580 26.4220 26.0770 25.7260 25.3700
25.0090 24.6450 24.2780 23.9100 23.5400 22.7980 22.0570 21.6870
21.3190 20.5890 19.8690 19.1620 18.4720 18.1330 17.7990 17.1450
16.5140 15.9040 15.3180 15.0340 14.7570 14.2190 13.7070 12.5330
11.5070 10.6210 9.8610 8.6630 7.7990 7.1660 6.6810 6.2850
5.9390 5.6170 5.3080 5.0050 4.7050 4.4130 4.1280 3.8550

S 0.125 0.123 16.0000 15.9790 15.9150 15.8090 15.6650 15.4840 15.2710 15.0300
14.7640 14.4780 14.1770 13.8650 13.5460 13.2240 12.9020 12.5830
12.2700 11.9640 11.6680 11.3820 11.1090 10.5980 10.1380 9.9270
9.7270 9.3630 9.0390 8.7520 8.4940 8.3760 8.2620 8.0510
7.8560 7.6730 7.5010 7.4170 7.3350 7.1740 7.0170 6.8330
6.2540 5.8770 5.5050 4.7900 4.1380 3.5700 3.0920 2.8990
2.3840 2.1330 1.9350 1.7790 1.6550 1.5570 1.4770 1.4110

```

Refinement program
 structure : ht-pnma 2. messung
 ht-mess pnma 2. messung
 Sb -0.587 1.546

18: 47: 18 page = 3
 05-02-05

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 51.0000 | 50.9550 | 50.8190 | 50.5960 | 50.2930 | 49.9150 | 49.4740 | 48.9770 |
| 48.4340 | 47.8560 | 47.2500 | 46.6250 | 45.9880 | 45.3440 | 44.6990 | 44.0560 |
| 43.4190 | 42.7890 | 42.1680 | 41.5560 | 40.9550 | 39.7830 | 38.6520 | 38.1000 |
| 37.5560 | 36.4950 | 35.4650 | 34.4640 | 33.4910 | 33.0160 | 32.5470 | 31.6310 |
| 30.7450 | 29.8880 | 29.0630 | 28.6630 | 28.2700 | 27.5110 | 26.7840 | 25.1130 |
| 23.6460 | 22.3660 | 21.2530 | 19.4240 | 17.9580 | 16.6960 | 15.5370 | 14.4290 |
| 13.3550 | 12.3210 | 11.3410 | 10.4310 | 9.6020 | 8.8610 | 8.2080 | 7.6420 |

F(000) = 802.

Equations induced by symmetry :

y[Bi1]=0.25
 U12[Bi1]=0
 U23[Bi1]=0
 y[Sb1]=0.25
 U12[Sb1]=0
 U23[Sb1]=0
 y[S1]=0.25
 U12[S1]=0
 U23[S1]=0

 * User defined constrains/restrains *

Equations defined by user :

ai[Sb1]=0.5-ai[Bi1]
 ai[Cu3]=1.5-ai[Cu2]-ai[Cu1]

Restrictions defined by user :

Restriction of atoms : Bi1 Sb1
 ... coordinates, ADP and modulation parameters of these atoms will be kept identical

 * User defined keep commands *

None

Refinement program
 structure : ht-pnma 2. messung
 ht-mess pnma 2. messung

18: 47: 18 page = 4
 05-02-05

 * Fo/Fc list after last cycle *

| h | k | l | Fo | Fc | A | B | Fo-Fc | sig(Fo) | sq(wdFq) | nref | sinthl | ext | sc |
|---|----|---|----------|----------|-----------|----------|----------|---------|----------|-------|----------|-------|----|
| 2 | 1 | 0 | 69.0225 | 78.9506 | 44.3467 | 9.8499 | -9.9282 | 3.1268 | -3.4035 | 5 # | 0.136787 | 1.000 | 1 |
| 0 | 4 | 0 | 290.2755 | 262.6189 | 150.1913 | 16.6234 | 27.6566 | 5.9480 | 4.4283 | 21 # | 0.192539 | 1.000 | 1 |
| 8 | 5 | 0 | 105.5367 | 119.4262 | -68.1031 | -9.1629 | -13.8895 | 3.0961 | -4.7813 | 30 # | 0.565882 | 1.000 | 1 |
| 4 | 7 | 0 | 115.4812 | 125.2882 | 71.4538 | 9.5542 | -9.8071 | 2.7473 | -3.7213 | 37 # | 0.423209 | 1.000 | 1 |
| 5 | 0 | 1 | 204.6973 | 223.9106 | -128.1612 | -13.1696 | -19.2132 | 4.1838 | -4.8079 | 66 # | 0.328658 | 1.000 | 1 |
| 0 | 1 | 1 | 57.3838 | 69.1478 | 38.7209 | 9.1485 | -11.7640 | 3.4303 | -3.7810 | 72 # | 0.088728 | 1.000 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | 82.8619 | 90.5744 | 51.6881 | 6.6625 | -7.7125 | 1.9928 | -4.0504 | 76 # | 0.271012 | 1.000 | 1 |
| 1 | 3 | 1 | 519.7094 | 477.8710 | 274.2707 | 19.4923 | 41.8384 | 10.4562 | 3.8403 | 94 # | 0.174662 | 1.000 | 1 |
| 3 | 4 | 1 | 202.7424 | 189.5836 | 108.5454 | 10.8330 | 13.1589 | 4.1397 | 3.0755 | 106 # | 0.281980 | 1.000 | 1 |
| 5 | 4 | 1 | 121.8766 | 134.6698 | -76.7494 | -10.6716 | -12.7932 | 2.5775 | -5.2240 | 108 # | 0.380903 | 1.000 | 1 |
| 1 | 0 | 2 | 468.9401 | 427.0904 | 244.4189 | 25.4837 | 41.8496 | 9.4237 | 4.2427 | 186 # | 0.162238 | 1.000 | 1 |
| 2 | 2 | 2 | 352.0612 | 325.7376 | -186.5461 | -18.1442 | 26.3236 | 7.0617 | 3.5863 | 207 # | 0.188651 | 1.000 | 1 |
| 2 | 3 | 2 | 135.6827 | 147.2326 | 84.6510 | 3.3251 | -11.5499 | 2.8193 | -4.2711 | 218 # | 0.243863 | 1.000 | 1 |
| 5 | 11 | 2 | 84.2057 | 91.8556 | 52.2482 | 7.9717 | -7.6499 | 1.9988 | -4.0011 | 294 # | 0.636424 | 1.000 | 1 |
| 3 | 0 | 3 | 314.4328 | 294.6946 | -169.2390 | -10.5021 | 19.7383 | 6.3353 | 3.0178 | 307 # | 0.294766 | 1.000 | 1 |
| 8 | 0 | 3 | 90.2053 | 82.5719 | 46.8495 | 7.9009 | 7.6334 | 2.4326 | 3.0052 | 312 # | 0.558838 | 1.000 | 1 |
| 1 | 1 | 3 | 59.5819 | 53.6672 | 29.9218 | 7.6312 | 5.9147 | 1.7846 | 3.1498 | 316 # | 0.237522 | 1.000 | 1 |
| 2 | 3 | 3 | 244.3898 | 264.2726 | 151.3367 | 14.8133 | -19.8827 | 4.9156 | -4.2093 | 337 # | 0.295377 | 1.000 | 1 |
| 4 | 1 | 8 | 64.7171 | 71.1605 | -40.4957 | -6.0495 | -6.4435 | 2.0258 | -3.3391 | 740 # | 0.650737 | 1.000 | 1 |
| 0 | 4 | 8 | 66.8424 | 74.8551 | 42.5257 | 6.8315 | -8.0128 | 2.3348 | -3.6376 | 752 # | 0.626608 | 1.000 | 1 |

Neue Strukturen in Cu₃PnQ₃-Systemen

Refinement program
 structure : ht-pnma 2. messung
 ht-mess pnma 2. messung
 18: 47: 18 05-02-05 page = 5

Statistics as a function of sin(th)/lambda and structure factors

| sin(th)/lambda | limits | 0.323070 | 0.405215 | 0.465853 | 0.518080 | 0.567609 | 0.606378 | 0.646889 | 0.684536 |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| number + | 42 | 37 | 31 | 43 | 40 | 45 | 32 | 28 | |
| - | 33 | 33 | 41 | 29 | 29 | 22 | 33 | 35 | |
| toget her | 75 | 70 | 72 | 72 | 69 | 67 | 65 | 63 | |
| av. wdfq | 4.0157 | 2.1227 | 1.2892 | 1.6516 | 1.8038 | 1.2629 | 1.5939 | 1.2633 | |
| numerator + | 396.5 | 113.5 | 82.6 | 118.9 | 103.9 | 98.3 | 71.8 | 68.2 | |
| - | 171.4 | -117.1 | -102.7 | -79.0 | -73.7 | -42.5 | -84.0 | -85.1 | |
| toget her | 567.9 | 230.6 | 185.2 | 197.9 | 177.6 | 140.8 | 155.8 | 153.3 | |
| denominator | 13489.2 | 7318.3 | 7111.6 | 5762.0 | 4644.6 | 4143.5 | 3198.2 | 3044.7 | |
| R factor | 4.21 | 3.15 | 2.60 | 3.44 | 3.82 | 3.40 | 4.87 | 5.03 | |
| struct. factors | limits | 28.2 | 37.5 | 47.9 | 59.4 | 75.9 | 100.2 | 147.6 | 545.3 |
| number + | 13 | 31 | 37 | 38 | 40 | 50 | 42 | 47 | unobs |
| - | 15 | 40 | 38 | 38 | 36 | 25 | 34 | 29 | 0 |
| toget her | 28 | 71 | 75 | 76 | 76 | 75 | 76 | 76 | 0 |
| av. wdfq | 0.6408 | 0.5805 | 0.9058 | 0.9845 | 2.1689 | 2.1394 | 3.2169 | 3.7116 | 0.0000 |
| numerator + | 24.5 | 65.3 | 74.1 | 63.4 | 97.0 | 141.1 | 141.1 | 447.1 | 0.0 |
| - | -40.5 | -70.8 | -84.6 | -73.0 | -98.7 | -59.2 | -153.9 | -174.9 | 0.0 |
| toget her | 65.0 | 136.1 | 158.7 | 136.3 | 195.7 | 200.3 | 295.0 | 622.0 | 0.0 |
| denominator | 737.4 | 2340.6 | 3209.8 | 4124.3 | 5031.0 | 6510.5 | 9123.3 | 17635.4 | 0.0 |
| R factor | 8.81 | 5.81 | 4.95 | 3.31 | 3.89 | 3.08 | 3.23 | 3.53 | 0.00 |
| final check | number + | 298 | 298 | 298 | 298 | 298 | 298 | 298 | |
| - | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | |
| toget her | 553 | 553 | 553 | 553 | 553 | 553 | 553 | 553 | |
| numerator + | 1053.7 | 1053.7 | 1053.7 | 1053.7 | 1053.7 | 1053.7 | 1053.7 | 1053.7 | |
| - | -755.6 | -755.6 | -755.6 | -755.6 | -755.6 | -755.6 | -755.6 | -755.6 | |
| toget her | 1809.2 | 1809.2 | 1809.2 | 1809.2 | 1809.2 | 1809.2 | 1809.2 | 1809.2 | |
| denominator | 48712.2 | 48712.2 | 48712.2 | 48712.2 | 48712.2 | 48712.2 | 48712.2 | 48712.2 | |
| R factor | 3.71 | 3.71 | 3.71 | 3.71 | 3.71 | 3.71 | 3.71 | 3.71 | |

 * R-factors overview *

| Cycle | Robs | Rwobs | Rall | Rwell | nobs | nall | np | nall/np | nskip | damp | gofall | gofobs | av ch/su | max ch/su |
|-------|------|-------|------|-------|------|------|----|---------|-------|--------|--------|--------|----------|-----------|
| 0 | 3.71 | 8.29 | 3.71 | 8.29 | 553 | 553 | 52 | 10.6 | 0 | 1.0000 | 1.45 | 1.45 | 0.0005 | -0.0041 |
| 1 | 3.71 | 8.29 | 3.71 | 8.29 | 553 | 553 | 52 | 10.6 | 0 | 1.0000 | 1.45 | 1.45 | 0.0005 | -0.0041 |

Refinement program
 structure : ht-pnma 2. messung
 ht-mess pnma 2. messung
 18: 47: 18 05-02-05 page = 6

 * Changes overview *

Warning : As refinement is based on F**2 the scale factors are squares of those on M40 file

| | scale1 | scale2 | scale3 | scale4 | scale5 | scale6 | ch/su |
|------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 0 | 3.020467 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| 1 | 3.020470 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.00 |
| su | 0.045487 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| Bi 1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 0.226971 | 0.291177 | 0.250000 | 0.883513* | 0.031886 | 0.031485 | 0.034821 |
| 1 | 0.226970 | 0.291177 | 0.250000 | 0.883513 | 0.031886 | 0.031484 | 0.034821 |
| su | 0.006823 | 0.000092 | 0.000000 | 0.000103 | 0.000358 | 0.000330 | 0.000346 |
| Sb1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 0.273029 | 0.291177 | 0.250000 | 0.883513 | 0.031886 | 0.031485 | 0.034821 |
| 1 | 0.273030 | 0.291177 | 0.250000 | 0.883513 | 0.031886 | 0.031484 | 0.034821 |
| su | 0.006823 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000358 | 0.000330 | 0.000346 |
| S1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 0.500000 | 0.053171 | 0.250000 | 0.145854* | 0.042566 | 0.031930 | 0.031578 |
| 1 | 0.500000 | 0.053171 | 0.250000 | 0.145854 | 0.042566 | 0.031930 | 0.031578 |
| su | 0.000000 | 0.000484 | 0.000000 | 0.000489 | 0.001930 | 0.001532 | 0.001741 |
| S2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 1.000000 | 0.175025* | 0.067932 | 0.670116 | 0.037392 | 0.031200 | 0.030030 |
| 1 | 1.000000 | 0.175025 | 0.067932 | 0.670116 | 0.037392 | 0.031200 | 0.030030 |
| su | 0.000000 | 0.000324 | 0.000215 | 0.000346 | 0.001425 | 0.001152 | 0.001103 |
| Qu1 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 0.502031 | 0.062642* | 0.033749 | 0.220468 | 0.037415 | 0.043159 | 0.080150 |
| 1 | 0.502030 | 0.062642 | 0.033749 | 0.220468 | 0.037415 | 0.043159 | 0.080150 |
| su | 0.007138 | 0.000388 | 0.000308 | 0.000586 | 0.001768 | 0.001699 | 0.002730 |
| Qu2 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 0.458765 | 0.191143 | 0.099084* | 0.400353 | 0.06267 | 0.054535 | -0.024305 |
| 1 | 0.458765 | 0.191143 | 0.099084 | 0.400353 | 0.06267 | 0.054534 | -0.024305 |
| su | 0.006865 | 0.000563 | 0.000362 | 0.000529 | 0.002682 | 0.002032 | 0.001871 |
| Qu3 | ai | x | y | z | U11 | U22 | U33 |
| 0 | 0.539204 | 0.191482 | 0.100769 | 0.336387* | 0.180154 | 0.076228 | 0.043004 |
| 1 | 0.539205 | 0.191482 | 0.100769 | 0.336387 | 0.180156 | 0.076228 | 0.043004 |
| su | 0.009904 | 0.000921 | 0.000439 | 0.000524 | 0.007746 | 0.002752 | 0.001951 |

There were no correlations larger than 0.900 in last refinement cycle

9.20 Abstände und Winkel von HT-Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : ht-pnma 2.messung
 Cu3Bi0.5Sb0.5S3 Ht-Messung
 The following lines were read as a control data :
 =>round 1 angles 1 lsttype 1<=
 =>selfirst bi1 s1 s2 cu1 cu2 cu3<=
 =>selsecond bi1 s1 s2 cu1 cu2 cu3<=
 =>end<=

 * Structure data *

 Cell parameters : 7.8102 10.3875 6.7081 90.000 90.000 90.000 Volume : 544.2
 Reciprocal parameters : 0.128038 0.096270 0.149074 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001837
 Centrosymmetric space group : Pnma
 List of centring vectors :
 0.000000 0.000000 0.000000
 Symmetry operators :
 x y z
 1/2+x y 1/2-z
 1/2-x 1/2+y 1/2+z
 -x 1/2+y -z
 f f' Atomic scattering tables - in steps as in IT, vol.C
 Bi -4.108 10.257 83.0000 82.9470 82.7840 82.5180 82.1540 81.7000 81.1670 80.5630
 79.9010 79.1890 78.4380 77.6570 76.8520 76.0320 75.2020 74.3650
 73.5270 72.6890 71.8550 71.0260 70.2030 68.5780 66.9870 66.2040
 65.4300 63.9090 62.4250 60.9770 59.5660 58.8750 58.1930 56.8590
 55.5630 54.3060 53.0890 52.4950 51.9100 50.7710 49.6690 47.0770
 44.7000 42.5170 40.5010 36.8790 33.6900 30.8050 28.2080 25.8750
 23.8040 21.9920 20.4290 19.0970 17.9690 17.0170 16.2070 15.5100
 Cu 0.320 1.265 29.0000 28.9770 28.9080 28.7940 28.6400 28.4480 28.2230 27.9710
 27.6940 27.3970 27.0840 26.7580 26.4220 26.0770 25.7260 25.3700
 25.0090 24.6450 24.2780 23.9100 23.5400 22.7980 22.0570 21.6870
 21.3190 20.5890 19.8690 19.1620 18.4720 18.1330 17.7990 17.1450
 16.5140 15.9040 15.3180 15.0340 14.7570 14.2190 13.7070 12.5330
 11.5070 10.6210 9.8610 8.6630 7.7990 7.1660 6.6810 6.2850
 5.9390 5.6170 5.3080 5.0050 4.7050 4.4130 4.1280 3.8550
 S 0.125 0.123 16.0000 15.9790 15.9150 15.8090 15.6650 15.4840 15.2710 15.0300
 14.7640 14.4780 14.1770 13.8650 13.5460 13.2240 12.9020 12.5830
 12.2700 11.9640 11.6680 11.3820 11.1090 10.5980 10.1380 9.9270
 9.7270 9.3630 9.0390 8.7520 8.4940 8.3760 8.2620 8.0510
 7.8560 7.6730 7.5010 7.4170 7.3350 7.1740 7.0170 6.6330
 6.2540 5.8770 5.5050 4.7900 4.1380 3.5700 3.0920 2.6990
 2.3840 2.1330 1.9350 1.7790 1.6550 1.5570 1.4770 1.4110

Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes
 structure : ht-pnma 2.messung
 Cu3Bi0.5Sb0.5S3 Ht-Messung
 Sb -0.587 1.546 51.0000 50.9550 50.8190 50.5960 50.2930 49.9150 49.4740 48.9770
 48.4340 47.8560 47.2500 46.6250 45.9880 45.3440 44.6990 44.0560
 43.4190 42.7890 42.1680 41.5560 40.9550 39.7830 38.6520 38.1000
 37.5560 36.4950 35.4650 34.4640 33.4910 33.0160 32.5470 31.6310
 30.7450 29.8880 29.0630 28.6630 28.2700 27.5110 26.7840 25.1130
 23.6460 22.3660 21.2530 19.4240 17.9580 16.6960 15.5370 14.4290
 13.3550 12.3210 11.3410 10.4310 9.6020 8.8610 8.2080 7.6420
 Input e.s.d of fraction coordinates of atoms included
 no atom xf yf zf sigxf sigyf sigzf x y z Uiso
 1 Bi1 ++ 0.291180 0.250000 0.883500 0.000090 0.000000 0.000100 2.2742 2.5969 5.9266 0.0327(0)
 2 Sb1 -- 0.291177 0.250000 0.883513 0.000000 0.000000 0.000000 2.2742 2.5969 5.9267 0.0327(0)
 3 S1 ++ 0.053200 0.250000 0.145900 0.000500 0.000000 0.000500 0.4155 2.5969 0.9787 0.0354(0)
 4 S2 ++ 0.175000 0.067900 0.670100 0.000300 0.000200 0.000300 1.3668 0.7053 4.4951 0.0329(0)
 5 Cu1 ++ 0.062600 0.033700 0.220500 0.000400 0.000300 0.000600 0.4889 0.3501 1.4791 0.0536(0)
 6 Cu2 ++ 0.351100 0.099100 0.400400 0.000600 0.000400 0.000500 2.7422 1.0294 2.6859 0.0539(0)
 7 Cu3 ++ 0.191500 0.100800 0.336400 0.000900 0.000400 0.000500 1.4957 1.0471 2.2566 0.0998(0)
 Full coordination of atoms will be printed
 The results will be printed in one column with symmetry codes
 Distances and angles will be calculated
 Limits for atom type : Bi from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Cu from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : S from 0.000 to 3.000
 Limits for atom type : Sb from 0.000 to 3.000
 Distances and angles concerning atom Bi1
 =====
 Bi1-S1 2.560(4) 2nd: S1#0,1 x,y,1+z
 S1-Bi1-S2 97.36(8) 3rd: S2 x,y,z
 S1-Bi1-S2 97.36(8) 3rd: S2#s-4 x,1/2-y,z
 Bi1-S2 2.540(2) 2nd: S2 x,y,z
 S2-Bi1-S2 96.28(7) 3rd: S2#s-4 x,1/2-y,z
 Bi1-S2 2.540(2) 2nd: S2#s-4 x,1/2-y,z
 S2-Bi1-S2 96.28(7) 3rd: S2 x,y,z
 =====
 Distances and angles concerning atom S1
 =====
 S1-Bi1 2.560(4) 2nd: Bi1#0,1 x,y,1+z
 Bi1-S1-Cu1 97.25(13) 3rd: Cu1 x,y,z
 Bi1-S1-Cu1 97.25(13) 3rd: Cu1#s-4 x,1/2-y,z
 Bi1-S1-Cu2 114.53(14) 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 -1/2+x,y,1/2-z
 Bi1-S1-Cu2 114.53(14) 3rd: Cu2#s-3t-1,0,0 -1/2+x,1/2-y,1/2-z
 Bi1-S1-Cu3 92.37(19) 3rd: Cu3 x,y,z
 Bi1-S1-Cu3 92.37(19) 3rd: Cu3#s-4 x,1/2-y,z
 S1-Cu1 2.303(3) 2nd: Cu1 x,y,z

| | | | | |
|--|------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes | | | | |
| structure: ht-pnma 2. messung | | | | |
| Cu3Bi05Sb05S3 Ht-Messung | | | | |
| Cu1-S1-Cu1 | 154.6(2) | 3rd: Cu1#s-4 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-S1-Cu2 | | 51.07(14) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu1-S1-Cu2 | | 137.2(2) | 3rd: Cu2#s-3t-1,0,0 | -1/2+x, 1/2-y, 1/2-z |
| Cu1-S1-Cu3 | 36.89(16) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-S1-Cu3 | 121.7(2) | 3rd: Cu3#s-4 | x,1/2-y,z | |
| S1-Cu1 | 2.303(3) | 2nd: Cu1#s-4 | x,1/2-y,z | |
| Cu1-S1-Cu1 | 154.6(2) | 3rd: Cu1 | x,y,z | |
| Cu1-S1-Cu2 | | 137.2(2) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu1-S1-Cu2 | | 51.07(14) | 3rd: Cu2#s-3t-1,0,0 | -1/2+x, 1/2-y, 1/2-z |
| Cu1-S1-Cu3 | 121.7(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-S1-Cu3 | 36.89(16) | 3rd: Cu3#s-4 | x,1/2-y,z | |
| S1-Cu2 | 2.246(5) | 2nd: Cu2#s2t-1,0,0 | 3rd: Cu2#s-3t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu2-S1-Cu2 | | 88.5(2) | | -1/2+x, 1/2-y, 1/2-z |
| Cu2-S1-Cu3 | 86.34(18) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu2-S1-Cu3 | 152.2(2) | 3rd: Cu3#s-4 | x,1/2-y,z | |
| S1-Cu2 | 2.246(5) | 2nd: Cu2#s-3t-1,0,0 | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, 1/2-y, 1/2-z |
| Cu2-S1-Cu2 | | 88.5(2) | | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu2-S1-Cu3 | 152.2(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu2-S1-Cu3 | 86.34(18) | 3rd: Cu3#s-4 | x,1/2-y,z | |
| S1-Cu3 | 2.281(5) | 2nd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu3-S1-Cu3 | 85.6(2) | 3rd: Cu3#s-4 | x,1/2-y,z | |
| S1-Cu3 | 2.281(5) | 2nd: Cu3#s-4 | x,1/2-y,z | |
| Cu3-S1-Cu3 | 85.6(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| ----- | | | | |
| Distances and angles concerning atom S2 | | | | |
| S2-Bi1 | 2.540(2) | 2nd: Bi1 | x,y,z | |
| Bi1-S2-Cu1 | 117.30(13) | 3rd: Cu1#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| Bi1-S2-Cu1 | | 86.64(11) | 3rd: Cu1#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Bi1-S2-Cu2 | 97.18(13) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| Bi1-S2-Cu2 | | 102.23(12) | 3rd: Cu2#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Bi1-S2-Cu3 | 115.07(15) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Bi1-S2-Cu3 | | 97.51(14) | 3rd: Cu3#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S2-Cu1 | 2.257(4) | 2nd: Cu1#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| Cu1-S2-Cu1 | | 117.66(15) | 3rd: Cu1#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu1-S2-Cu2 | 144.56(17) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu1-S2-Cu2 | | 50.58(15) | 3rd: Cu2#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu1-S2-Cu3 | 116.0(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-S2-Cu3 | | 81.97(19) | 3rd: Cu3#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S2-Cu1 | 2.330(4) | 2nd: Cu1#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| Cu1-S2-Cu1 | | 117.66(15) | 3rd: Cu1#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu1-S2-Cu2 | 69.59(16) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu1-S2-Cu2 | | 69.13(16) | 3rd: Cu2#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu1-S2-Cu3 | 99.3(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-S2-Cu3 | | 36.32(18) | 3rd: Cu3#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S2-Cu2 | 2.296(4) | 2nd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu2-S2-Cu2 | | 132.81(18) | 3rd: Cu2#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu2-S2-Cu3 | 33.6(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu2-S2-Cu3 | | 102.47(19) | 3rd: Cu3#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S2-Cu2 | 2.332(4) | 2nd: Cu2#s-2 | | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu2-S2-Cu2 | 132.81(18) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu2-S2-Cu3 | 140.44(17) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |

| | | | | |
|--|------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes | | | | |
| structure: ht-pnma 2. messung | | | | |
| Cu3Bi05Sb05S3 Ht-Messung | | | | |
| Cu2-S2-Cu3 | 32.90(19) | 3rd: Cu3#s-2 | | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S2-Cu3 | 2.268(4) | 2nd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu3-S2-Cu3 | 124.18(19) | 3rd: Cu3#s-2 | | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S2-Cu3 | 2.324(5) | 2nd: Cu3#s-2 | | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| Cu3-S2-Cu3 | 124.18(19) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| ----- | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu1 | | | | |
| Cu1-S1 | 2.303(3) | 2nd: S1 | x,y,z | |
| S1-Cu1-S2 | 120.03(18) | 3rd: S2#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| S1-Cu1-S2 | | 116.00(17) | 3rd: S2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S1-Cu1-Cu2 | 82.86(16) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| S1-Cu1-Cu2 | | 62.96(18) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| S1-Cu1-Cu2 | | 109.95(19) | 3rd: Cu2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S1-Cu1-Cu3 | 70.7(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-S2 | 2.257(4) | 2nd: S2#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| S2-Cu1-S2 | | 123.95(16) | 3rd: S2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S2-Cu1-Cu2 | 132.2(2) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| S2-Cu1-Cu2 | | 66.68(16) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| S2-Cu1-Cu2 | | 103.30(16) | 3rd: Cu2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S2-Cu1-Cu3 | 128.4(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Q1-S2 | 2.330(4) | 2nd: S2#s-2t0,0,0,-1 | -x,-y,1-z | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S2-Cu1-S2 | 123.95(16) | 3rd: S2#s-1t0,0,1 | -x,-y,1-z | |
| S2-Cu1-Cu2 | 55.47(12) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| S2-Cu1-Cu2 | | 146.9(2) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| S2-Cu1-Cu2 | | 54.59(13) | 3rd: Cu2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S2-Cu1-Cu3 | 71.6(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-Cu2 | 2.645(6) | 2nd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu2-Cu1-Cu2 | | 144.8(2) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu2-Cu1-Cu2 | | 106.73(17) | 3rd: Cu2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| Cu2-Cu1-Cu3 | 16.4(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Q1-Cu2 | 1.962(6) | 2nd: Cu2#s2t-1,0,0 | | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu2-Cu1-Cu2 | 144.8(2) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu2-Cu1-Cu2 | | 93.4(2) | 3rd: Cu2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| Cu2-Cu1-Cu3 | 129.8(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Q1-Cu2 | 2.640(5) | 2nd: Cu2#s-2t0,0,0,-1 | | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| Cu2-Cu1-Cu2 | 106.73(17) | 3rd: Cu2 | x,y,z | |
| Cu2-Cu1-Cu2 | | 93.4(2) | 3rd: Cu2#s2t-1,0,0 | -1/2+x, y, 1/2-z |
| Cu2-Cu1-Cu3 | 120.7(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu1-Cu3 | 1.450(7) | 2nd: Cu3 | x,y,z | |
| ----- | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu2 | | | | |
| Q2-S1 | 2.246(5) | 2nd: S1#s2 | | 1/2+x, y, 1/2-z |
| S1-Cu2-S2 | 128.94(19) | 3rd: S2 | x,y,z | |
| S1-Cu2-S2 | | 119.27(19) | 3rd: S2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |
| S1-Cu2-Cu1 | 135.6(2) | 3rd: Cu1 | x,y,z | |
| S1-Cu2-Cu1 | | 65.97(18) | 3rd: Cu1#s2 | 1/2+x, y, 1/2-z |
| S1-Cu2-Cu1 | | 107.32(19) | 3rd: Cu1#s-2 | 1/2-x, -y, 1/2+z |
| S1-Cu2-Cu3 | 127.6(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | |
| Cu2-S2 | 2.296(4) | 2nd: S2 | x,y,z | |
| S2-Cu2-S2 | | 111.39(19) | 3rd: S2#s-2t0,0,0,-1 | 1/2-x, -y, -1/2+z |

| | | | | | |
|--|------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| Calculating of distances, angles, torsion angles and best planes | | | | | page = 5 |
| structure : ht-pnma 2. messung | | | | | 18: 47: 35 05-02-05 |
| Cu3Bi05Sb05S3 Ht-Messung | | | | | |
| S2-Cu2-Cu1 | 79.22(17) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| S2- Cu2- Cu1 | | 141. 4(2) | 3rd: Cu1#s2 | 1/ 2+x, y, 1/ 2- z | |
| S2- Cu2- Cu1 | | 55. 81(12) | 3rd: Cu1#s- 2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| S2-Cu2-Cu3 | 72.1(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Qu2- S2 | 2. 332(4) | 2nd: S2#s- 2t 0, 0, - 1 | | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S2-Cu2-S2 | 111.39(19) | 3rd: S2 | x,y,z | | |
| S2-Cu2-Cu1 | 55.40(13) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| S2- Cu2- Cu1 | | 62. 75(16) | 3rd: Cu1#s2 | 1/ 2+x, y, 1/ 2- z | |
| S2- Cu2- Cu1 | | 99. 93(17) | 3rd: Cu1#s- 2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| S2-Cu2-Cu3 | 73.2(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Cu2-Cu1 | 2.645(6) | 2nd: Cu1 | x,y,z | | |
| Qu1- Qu2- Qu1 | | 116. 1(2) | 3rd: Cu1#s2 | 1/ 2+x, y, 1/ 2- z | |
| Qu1- Qu2- Qu1 | | 117. 03(19) | 3rd: Cu1#s- 2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| Cu1-Cu2-Cu3 | 18.1(2) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Qu2- Qu1 | 1. 962(6) | 2nd: Cu1#s2 | | 1/ 2+x, y, 1/ 2- z | |
| Cu1-Cu2-Cu1 | 116.1(2) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| Qu1- Qu2- Qu1 | | 86. 6(2) | 3rd: Cu1#s- 2 | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| Cu1-Cu2-Cu3 | 131.8(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Qu2- Qu1 | 2. 640(5) | 2nd: Cu1#s- 2 | | 1/ 2- x, - y, 1/ 2+z | |
| Cu1-Cu2-Cu1 | 117.03(19) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| Qu1- Qu2- Qu1 | | 86. 6(2) | 3rd: Cu1#s2 | 1/ 2+x, y, 1/ 2- z | |
| Cu1-Cu2-Cu3 | 120.9(3) | 3rd: Cu3 | x,y,z | | |
| Cu2-Cu3 | 1.318(8) | 2nd: Cu3 | x,y,z | | |
| ----- | | | | | |
| Distances and angles concerning atom Cu3 | | | | | |
| ===== | | | | | |
| Cu3-S1 | 2.281(5) | 2nd: S1 | x,y,z | | |
| S1-Cu3-S2 | 128.9(3) | 3rd: S2 | x,y,z | | |
| S1- Cu3- S2 | | 117. 12(17) | 3rd: S2#s- 2t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S1-Cu3-Cu1 | 72.4(3) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| S1-Cu3-Cu2 | 129.7(4) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| Cu3-S2 | 2.268(4) | 2nd: S2 | x,y,z | | |
| S2- Cu3- S2 | | 112. 7(2) | 3rd: S2#s- 2t 0, 0, - 1 | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S2-Cu3-Cu1 | 114.7(3) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| S2-Cu3-Cu2 | 74.4(2) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| Qu3- S2 | 2. 324(5) | 2nd: S2#s- 2t 0, 0, - 1 | | 1/ 2- x, - y, - 1/ 2+z | |
| S2-Cu3-S2 | 112.7(2) | 3rd: S2 | x,y,z | | |
| S2-Cu3-Cu1 | 72.0(2) | 3rd: Cu1 | x,y,z | | |
| S2-Cu3-Cu2 | 73.9(3) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| Cu3-Cu1 | 1.450(7) | 2nd: Cu1 | x,y,z | | |
| Cu1-Cu3-Cu2 | 145.5(4) | 3rd: Cu2 | x,y,z | | |
| Cu3-Cu2 | 1.318(8) | 2nd: Cu2 | x,y,z | | |
| ----- | | | | | |

9.21 Differenzfourieranalyse von HT-Cu₃Bi_{0.5}Sb_{0.5}S₃

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : ht-pnma 2.messung
page = 1
18:47:23 05-02-05

The following lines were read as a control data :
=>maptype 6<=
=>end<=

*****
* Structure data *
*****

Cell parameters : 7.8102 10.3875 6.7081 90.000 90.000 90.000 Volume : 544.2
Reciprocal parameters : 0.128038 0.096270 0.149074 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001837

Centrosymmetric space group : Pnma

List of centring vectors :
0.000000 0.000000 0.000000

Symmetry operators :
x y z
1/2+x y 1/2-z
1/2-x 1/2+y 1/2+z
-x 1/2+y -z

f f* Atomic scattering tables - in steps as in IT, vol.C
Bi -4.108 10.257 83.0000 82.9470 82.7840 82.5180 82.1540 81.7000 81.1670 80.5630
79.9010 79.1890 78.4380 77.6570 76.8520 76.0320 75.2020 74.3650
73.5270 72.6890 71.8550 71.0260 70.2030 68.5780 66.9870 66.2040
65.4300 63.9090 62.4250 60.9770 59.5660 58.8750 58.1930 56.8590
55.5630 54.3060 53.0890 52.4950 51.9100 50.7710 49.6690 47.0770
44.7000 42.5170 40.5010 36.8790 33.6800 30.8050 28.2080 25.8750
23.8040 21.9920 20.4290 19.0970 17.9690 17.0170 16.2070 15.5100

Cu 0.320 1.265 29.0000 28.9770 28.9080 28.7940 28.6400 28.4480 28.2230 27.9710
27.6940 27.3970 27.0840 26.7580 26.4220 26.0770 25.7260 25.3700
25.0090 24.6450 24.2780 23.9100 23.5400 22.7980 22.0570 21.6870
21.3190 20.5890 19.8690 19.1620 18.4720 18.1330 17.7990 17.1450
16.5140 15.9040 15.3180 15.0340 14.7570 14.2190 13.7070 12.5330
11.5070 10.6210 9.8610 8.6630 7.7990 7.1660 6.6810 6.2850
5.9390 5.6170 5.3080 5.0050 4.7050 4.4130 4.1280 3.8550

S 0.125 0.123 16.0000 15.9790 15.9150 15.8090 15.6650 15.4840 15.2710 15.0300
14.7640 14.4780 14.1770 13.8650 13.5460 13.2240 12.9020 12.5830
12.2700 11.9640 11.6680 11.3820 11.1090 10.5980 10.1380 9.9270
9.7270 9.3630 9.0390 8.7520 8.4940 8.3760 8.2620 8.0510
7.8560 7.6730 7.5010 7.4170 7.3350 7.1740 7.0170 6.8330
6.2540 5.8770 5.5050 4.7900 4.1380 3.5700 3.0920 2.8990
2.3840 2.1330 1.9350 1.7790 1.6550 1.5570 1.4770 1.4110

```

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
structure : ht-pnma 2.messung
page = 2
18:47:23 05-02-05

Sb -0.587 1.546 51.0000 50.9550 50.8190 50.5960 50.2930 49.9150 49.4740 48.9770
48.4340 47.8560 47.2500 46.6250 45.9880 45.3440 44.6990 44.0560
43.4190 42.7890 42.1680 41.5560 40.9550 39.7830 38.6520 38.1000
37.5560 36.4950 35.4650 34.4640 33.4910 33.0160 32.5470 31.6310
30.7450 29.8880 29.0630 28.6630 28.2700 27.5110 26.7840 25.1130
23.6460 22.3660 21.2530 19.4240 17.9580 16.6960 15.5370 14.4290
13.3550 12.3210 11.3410 10.4310 9.6020 8.8610 8.2080 7.6420

Type of map : F(obs)-F(cal) - difference Fourier
No weighting of reflections will be applied
Relevant coefficients of equivalent and identical reflections will be averaged before Fourier summation
Limits of sin(th)/lambda for acceptance are : 0.000000 10.000000

Scope of the map :
x1 from -0.0323 to 1.0323 step 0.0323
x2 from 0.2262 to 0.7738 step 0.0238
x3 from -0.0357 to 0.2857 step 0.0357

Orientation : 123
Maximal density : 1.48, minimal density : -1.14

Searching for positive peaks - maximum number of peaks to be found : 10

The list of positive peaks written to the m40 file
x y z rho rel x y z rho rel
1. 0.784197 0.317841 0.103674 1.50 1012 6. 0.415212 0.250000 0.108722 1.09 736
2. 0.706878 0.750000 0.146140 1.32 891 =Bi1 7. 0.786187 0.250000 0.067572 1.05 709
3. 0.799190 0.750000 0.040960 1.30 877 8. 0.840533 0.675588 0.119273 1.04 702
4. 0.619799 0.750000 0.070393 1.30 877 9. 0.975104 0.250000 0.102366 0.91 614
5. 0.805961 0.750000 0.133473 1.11 749 10. 0.431805 0.250000 0.239611 0.90 607

Searching for negative peaks - maximum number of peaks to be found : 10

The list of negative peaks written to the m40 file

```

Program for n-dimensional Fourier synthesis
 structure : ht-pnma 2.messung

18: 47: 23 page = 3
 05-02-05

| | x | y | z | rho | rel | | x | y | z | rho | rel |
|----|----------|----------|-----------|-------|------|-----|----------|----------|----------|-------|------|
| 1. | 0.486016 | 0.750000 | 0.251788 | -1.14 | -769 | 6. | 0.343583 | 0.679111 | 0.071043 | -0.91 | -614 |
| 2. | 0.226321 | 0.707954 | 0.143313 | -1.09 | -736 | 7. | 0.127846 | 0.750000 | 0.142829 | -0.85 | -574 |
| 3. | 0.284612 | 0.750000 | 0.066833 | -1.03 | -695 | 8. | 0.828417 | 0.250000 | 0.248812 | -0.80 | -540 |
| 4. | 0.290670 | 0.407343 | 0.100243 | -1.01 | -682 | 9. | 0.189998 | 0.324191 | 0.183884 | -0.79 | -533 |
| 5. | 0.314753 | 0.365235 | -0.004945 | -0.95 | -641 | 10. | 0.203460 | 0.344431 | 0.076996 | -0.72 | -486 |